

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 579 052 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93110538.1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **A01N 25/02, A01N 25/30**

(22) Anmeldetag: 01.07.93

(30) Priorität: 03.07.92 DE 4221877  
09.06.93 DE 4319263

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.01.94 Patentblatt 94/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **Schönherr, Jörg, Prof. Dr.**  
**Hotelkam Nr. 4**  
**D-84169 Altfrauenhofen(DE)**

(72) Erfinder: **Schönherr, Jörg, Prof. Dr.**  
**Hotelkam Nr. 4**  
**D-84169 Altfrauenhofen(DE)**

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner**  
**Mozartstrasse 17**  
**D-80336 München (DE)**

(54) **Pflanzenbehandlungsmittel.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Pflanzenbehandlungsmittel, enthaltend mindestens ein Biozid als Wirkstoff und einen Akzelerator, der daß Eindringvermögen in die Kutikula erhöht und an sich bekannte Hilfsstoffe.

EP 0 579 052 A2

Die Erfindung betrifft ein Pflanzenbehandlungsmittel in wässriger Form bzw. als Suspension/Emulsion für die oberirdische Ausbringung, enthaltend mindestens einen bioziden Wirkstoff sowie an sich bekannte zusätzliche Hilfsstoffe und einen Akzelerator; ein Verfahren zur Verbesserung des Eindringvermögens und die Verwendung von Akzeleratoren in Pflanzenbehandlungsmitteln.

Pflanzenbehandlungsmittel in Form von Formulierungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, und Hilfsstoffe oder Adjuvantien sind bekannt. So werden in Bioziden meist Tenside zugesetzt, um die Benetzungsfähigkeit der Blätter zu verbessern. Emulgatoren und Lösungsmittel werden verwendet, um Wirkstoffe mit geringer Wasserlöslichkeit entweder als Emulsion oder als Suspension unter Verwendung von Wasser als Träger ausbringen zu können.

So beschreibt die DE 32 10 869 eine konzentrierte wäßrige Biozid-Suspension, die neben einem Wirkstoff nichtionogene Tenside als Dispergiermittel enthält. Als nichtionogene Tenside werden dabei Polyoxyethylen-Phenylphenoläther, Polyoxyethylen-Styrolphenoläther und ähnliche Verbindungen vorgeschlagen. Diese langkettigen verzweigten Äther weisen demnach ein hohes Molekulargewicht auf.

In der EP 0 257 533 wird eine wäßrige fungizide Dispersion beschrieben. Als Tenside werden hierbei eine Kombination von Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymeren mit Alkanolen oder Arylphenolen vorgeschlagen. Diese Tenside, die wiederum langkettige Polymere sind, weisen ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 20000 auf.

In der DE 36 31 558 wird eine Suspoemulsion von Pflanzenschutzwirkstoffen vorgestellt, die ebenfalls Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere als Tenside enthält.

Die bisher in Pflanzenschutzmitteln verwendeten Tenside sind demnach langkettige und z.T. verzweigte ethoxylierte Alkohole oder Blockpolymere mit einem sehr hohen Molekulargewicht. Dies ist auch verständlich, da die Formulierer bisher Tenside nach ihrer Eigenschaft als Emulgatoren ausgewählt haben und deshalb entsprechend langkettige ethoxylierte Alkohole bzw. Blockpolymere eingesetzt wurden, da diese ausgezeichnete Emulgatoreigenschaften besitzen. Diese Tenside können aber wegen ihrer Größe entweder gar nicht oder viel zu langsam in die Kutikeln eindringen und können demnach nicht als Beschleuniger wirken. Dies hat zur Folge, daß meist so viel Wirkstoff pro Hektar ausgebracht werden muß, bis eine zufriedenstellende Wirkung erzielt wird. Daß dabei oft nur wenige Prozente der Wirkstoffmenge zum Wirkort gelangen, der Rest aber diffus in die Umwelt gelangt, wird in Kauf genommen. Diese Vorgehensweise ist aber in Zukunft nur schwer durchzuhalten. Genehmigungsbehörden und die Öffentlichkeit drängen immer nachhaltiger auf verbesserte Methoden auch im Pflanzenschutz.

Hier setzt die vorliegende Erfindung ein, deren Aufgabe es ist, ein Pflanzenbehandlungsmittel anzugeben, das einen Zusatzstoff enthält, der ein Eindringen in die Kutikeln der Blätter direkt zum Wirkort beschleunigt. Der zusätzliche Hilfsstoff soll dabei aus Naturstoffen herstellbar sein oder selbst ein Naturstoff sein, um eine gute biologische Abbaubarkeit zu garantieren.

Die Erfindung wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst. Die Unteransprüche 2 bis 5 stellen vorteilhafte Weiterbildungen dar.

Das Verfahren zur Verbesserung des Eindringvermögens von Wirkstoffen in Pflanzenbehandlungsmitteln ist durch die Merkmale des Anspruchs 6 gekennzeichnet.

Anspruch 7 kennzeichnet die erfindungsgemäße Verwendung des beanspruchten Akzelerators für Pflanzenbehandlungsmittel.

Im Sinne der Erfindung werden unter Pflanzenbehandlungsmittel insbesondere Mittel zum Schutze vor Schädlingen und Krankheiten (Insektizide, Akarizide, Nematizide, Bakterizide, Fungizide), sowie Mittel zur Beeinflussung von Wachstum und Entwicklung der Pflanzen (Herbizide, Hormone, Wuchsstoffe, Entlaubungsmittel, Blattdünger) verstanden. Sie enthalten einen oder mehrere Wirkstoffe. Es handelt sich dabei meist u.a. um Fungizide (töten Pilze), Insektizide (töten Insekten), Herbizide (töten Unkräuter) oder Wuchsstoffe. Die größte Bedeutung kommt dabei den Herbiziden zu.

Pflanzenbehandlungsmittel in wässriger bzw. in Form von Emulsionen kommen dabei als Formulierungen in den Handel. Formulierungen sind Rezepturen, die neben dem Wirkstoff verschiedene andere Stoffe, sogenannte Hilfsstoffe oder Adjuvantien, enthalten.

Die Ausbringung derartiger Pflanzenbehandlungsmittel erfolgt dabei am häufigsten durch Spritzen auf die Blätter. Das hat verschiedene Gründe:

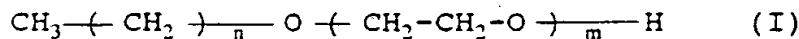
1. Die Ausbringung ist billig und bequem.
2. Viele Wirkstoffe werden im Boden festgelegt und/oder durch Mikroorganismen schnell abgebaut.
3. Wirkstoffe, die eine sehr geringe Wasserlöslichkeit haben, werden von den Wurzeln sehr schlecht aufgenommen und in den Pflanzen nicht transloziert. Solche Stoffe können die Wirkorte in den Blättern gar nicht erreichen und sind wirkungslos, wenn sie über dem Boden appliziert werden. Der Schutz des Bodens und des Grundwasser ist ein weiterer Grund dafür, daß Pflanzenbehandlungsmittel bevorzugt auf die oberirdischen Organe der Pflanzen ausgebracht werden.

Von den oberirdischen Organen spielen die Blätter bei der Aufnahme von Pflanzenbehandlungsmitteln die wichtigste Rolle. Die Haut der Blätter ist mit einer dünnen Polymermembran überzogen, die sogenannte Kutikula. Sie bildet die Grenzschicht zur Umwelt und dient dem Schutz gegen Wasserverlust und Infektion durch Schadorganismen. Die Kutikula hat eine extrem geringe Durchlässigkeit für Wasser und für wasserlösliche Stoffe, insbesondere für Ionen. Je lipophiler die Stoffe sind, um so größer ist die Durchlässigkeit der Kutikeln. Der Grund für die geringe Permeabilität der Kutikeln ist die Tatsache, daß das Polymer mit Wachsen imprägniert ist. Diese Wachse sind mikrokristalline Festkörper, in denen die Diffusionskoeffizienten im Bereich von  $10^{-16}$  bis  $10^{-20}$  m<sup>2</sup>/s liegen. Zum Vergleich: In Wasser und anderen Flüssigkeiten liegen die Diffusionskoeffizienten bei  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s. Alle systemischen Wirkstoffe müssen durch die Kutikula hindurch, ehe sie überhaupt wirksam werden können. Solche Stoffe müssen aber auch im Gewebe und in den Transportbahnen transloziert werden. Da dieser Transport in den Pflanzen immer in wäßrigen Phasen stattfindet, müssen systemische Wirkstoffe eine hinreichende Wasserlöslichkeit haben. Das ist das Dilemma: Ist die Wasserlöslichkeit groß, dann verhindert die Kutikula die schnelle Aufnahme in die Blätter; aber die Stoffe werden gut transportiert. Ist dagegen die Wasserlöslichkeit sehr schlecht, dann ist zwar die Kutikula hinreichend permeabel, aber der Transport in der Pflanze ist unzureichend. Es ist also eine der Aufgaben der Formulierungshilfsstoffe, die Kutikula für relativ polare Wirkstoffe hinreichend durchlässig zu machen, ohne dabei die Pflanzen zu schädigen. Das geht nur durch Erhöhung der Diffusionskoeffizienten der Wirkstoffe in den kutikulären Wachsen.

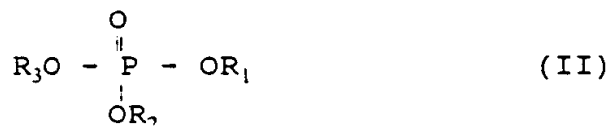
Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß durch Zugabe der Verbindungen der allgemeinen Formeln I - III zu dem Pflanzenbehandlungsmittel eine entscheidende Erhöhung des Diffusionskoeffizienten stattfindet. Diese Stoffe wirken demnach als Akzeleratoren, d.h. als Beschleuniger.

Im Sinne der Erfindung werden unter Akzeleratoren Stoffe verstanden, die die Mobilität der Wirkstoffe in der Kutikula deutlich erhöhen. Damit erhöht sich auch die Penetrationsgeschwindigkeit. Akzeleratoren wirken somit in der Kutikula und diese Wirkung ist unabhängig von den Wirkungen anderer Wirkstoffe, wie z.B. Emulgatoren, Lösungsvermittlern und Lösungsmitteln.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß ganz bestimmte Verbindungen ein Eindringen von in Pflanzenbehandlungsmitteln enthaltenen Wirkstoffen deutlich verbessern. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, in Pflanzenbehandlungsmitteln mit Wirkstoffen und an sich bekannten Hilfsstoffen zusätzlich als Akzelerator eine Verbindung, die aus der Gruppe der allgemeinen Formel I



oder der allgemeinen Formel II



oder der allgemeinen Formel III



ausgewählt ist, bzw. deren Mischung, einzusetzen.

Bevorzugt wird eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) bzw. deren Mischungen eingesetzt,

worin n eine ganze Zahl von 6 bis 12,

und m 0 oder eine ganze Zahl 1 bis 8 ist. Diese hier vorgestellten Stoffe sind zwar ebenfalls nichtionische Tenside, sie sind aber alle entweder gar keine oder nur sehr schlechte Emulgatoren. Die bisher aus dem Stand der Technik bekannten Emulgatoren verbesserten zwar die physikalischen Eigenschaften der Spritz-

brühen, sie waren aber keine Akzeleratoren der Permeation der pflanzlichen Kutikeln.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft hierbei ein Pflanzenbehandlungsmittel mit der Verbindung I, wobei  $n$  eine ganze Zahl von 6 bis 8 und  $m = 0$  ist. Bei diesen linearen unsubstituierten Fettalkoholen mit 6 bis 8 C-Atomen handelt es sich zudem um reine Naturstoffe, so daß es hier keine Anwendungsbeschränkungen gibt. Es ist auch zweckmäßig, die Mischung verschiedener Alkohole der Kettenlänge C 6 bis C 12 bzw. C 6 bis C 8 als Beschleuniger der Aufnahme von Wirkstoffen in Blätter und andere oberirdische Pflanzenteile zu verwenden. Durch die Mischung läßt sich die Wirkungsdauer verlängern, weil die kurzen und eher flüchtigen Alkohole sehr schnell wirken und damit die Penetration der längeren Alkohole beschleunigen. Die Mischung ist auch leichter aus Naturprodukten zu gewinnen. Eine Reindarstellung erübrigt sich. Das verbilligt zudem das Produkt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft die Verwendung der Verbindung der allgemeinen Formel I als Akzelerator, worin  $n$  gleich 6 bis 8 und  $m$  1 bis 4 ist. In Versuchen haben diese sich als besonders wirksam erwiesen.

Wie aus den Abbildungen 1 und 2 ersichtlich, sind die ethoxylierten Alkohole insgesamt zwar weniger wirksam. Sie sind aber auch weit weniger flüchtig, so daß durch ihre Verwendung die Wirkungsdauer der Formulierung verlängert werden kann. Zweckmäßigerweise werden auch hier Mischungen verwendet. Die Notwendigkeit der Verwendung einer Mischung ergibt sich aber auch aus dem Herstellungsprozeß. Ethoxylierte Alkohole werden aus den Alkoholen und Ethylenoxid-Verätherung hergestellt (Dr. A. BEHLER et al in "HENKEL REFERATE", 26-990). Durch eine Steuerung der Reaktionszeit lassen sich dabei ethoxylierte Fettalkohole herstellen, deren Ethoxylierungsgrad zwischen 1 und 8 bzw. zwischen 1 und 4 liegt. Eine Trennung ist nicht wirtschaftlich und - wie aus den Abbildungen hervorgeht - auch nicht erforderlich. Die Verbindungen sind alle aus Naturstoffen herstellbar.

Bevorzugt ist es weiterhin, Mischungen sowohl der linearen Fettalkohole als auch der ethoxylierten Fettalkohole mit kürzerer Kettenlänge zu verwenden, (Anspruch 4). Die linearen unsubstituierten Fettalkohole sind zwar wirksamer als die ethoxylierten, wobei bei den ethoxylierten der Effekt noch mit der Anzahl der Ethoxygruppen zunimmt. Die ethoxylierten Alkohole weisen aber den Vorteil auf, daß sie weniger flüchtig sind. Dadurch wird bei dieser bevorzugten Ausführungsform sowohl der Vorteil der linearen Fettalkohole mit ihrer großen Erhöhung des Diffusionskoeffizienten als auch die Nichtflüchtigkeit der ethoxylierten vereint.

Eine zweite Variante sieht vor, Verbindungen der allgemeinen Formel II bzw. deren Mischungen einzusetzen. Bevorzugt bei diesen Phosphorsäureestern ist es, wenn R ein  $C_1 - C_8$ -Alkyl ist und  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich sind. Besonders bevorzugte Verbindungen hierbei sind Triethyl-, Tripropyl-, Tributyl- und Tripentylphosphat. Bei den verzweigten ist Ethylhexyl- bevorzugt.

Eine dritte Alternative betrifft Pflanzenbehandlungsmittel, die als Akzelerator Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel III enthalten. Bevorzugt sind hierbei die Dicarbonsäuren mit  $n = 4, 6, 8$ , d.h. Adipinsäure-, Suberinsäure- sowie Sebacinsäureester. In diesen Fällen ist R bevorzugt ein geradkettiges  $C_1 - C_8$ -Alkyl, bevorzugt Butyl oder Ethyl. Bei den verzweigten Alkylen ist wiederum Isopropyl oder Ethylhexyl bevorzugt. Besonders bevorzugt sind bei diesen erfindungsgemäßen Akzeleratoren diejenigen Verbindungen, bei denen  $R_1 = R_2$  ist.

Die Erfindung umfaßt auch Pflanzenbehandlungsmittel, die Mischungen der Akzeleratoren der allgemeinen Formel I bis III enthalten. In welcher Weise der Akzelerator zusammengesetzt ist, d.h. ob lediglich eine einzelne Verbindung der allgemeinen Formel I bzw. II oder III, oder Mischungen der einzelnen Verbindungsgruppen oder Mischungen der Verbindungsgruppen untereinander eingesetzt werden, hängt u.a. vom verwendeten Wirkstoff, den Trägern und den Zielpflanzen ab. Die Erfindung umfaßt aber grundsätzlich alle Varianten von Pflanzenbehandlungsmitteln, sofern sie einen Akzelerator in der vorstehend beschriebenen Weise allein oder in Mischung untereinander enthalten.

In zahlreichen Versuchen wurde dabei festgestellt, daß es vorteilhaft ist, wenn der Akzelerator in einer Menge von 50 g bis ca. 500 g der pro Hektar auszubringenden Spritzbrühe zugesetzt wird, oder wenn er in einer Konzentration von 0,01 bis 0,1 % in der Spritzbrühe vorliegt. Die Konzentration der Formulierung, d.h. die zugegebene Menge des Akzelerators hängt dabei sehr stark vom verwendeten Wirkstoff, den Pflanzenarten und ganz besonders von der Blattfläche, die zu besprühen ist, und den Mengen an kutikulären Wachsen ab.

Das Pflanzenbehandlungsmittel selbst kann dabei auf zwei verschiedene Wege hergestellt werden. Der Beschleuniger, d.h. der Akzelerator oder dessen Mischungen, kann dabei bereits bei der Herstellung, d.h. bei der Formulierung des jeweiligen Pflanzenbehandlungsmittels in der entsprechenden Menge zugegeben werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß der Akzelerator in bereits fertige Formulierungen nachträglich zugefügt wird. Der Akzelerator könnte demnach vom Anwender zusammen mit dem Pflanzenbehandlungsmittel z.B. in den Tank der Spritze gegeben werden, wodurch sich die erforderliche Menge an Wirkstoff erheblich reduzieren ließe. Das würde Kosten einsparen und gleichzeitig die Belastung der Umwelt

mit Bioziden reduzieren.

Somit eröffnen sich mit den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln völlig neue Verfahren.

Mit dem erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel, das einen Beschleuniger enthält, lassen sich demnach wirksamer Pilzkrankheiten bekämpfen, ebenso Insekten oder Unkräuter, als es mit bisherigen Mitteln möglich war.

Die Akzeleratoren lassen sich demnach in sämtlichen bisher bekannten Pflanzenbehandlungsmitteln, verwenden.

Die Erfindung wird anhand der Abbildungen 1 bis 29 näher erläutert. Es zeigen:

- |                |   |
|----------------|---|
| Abb. 1 und 2   | Desorptionsgraphen für verschiedene Testsubstanzen der allgemeinen Formel I,  |
| Abb. 3 bis 8   | Effektgraphen für unterschiedliche Testsubstanzen der allgemeinen Formel I,   |
| Abb. 9         | die Abhängigkeit der Akzeleratorwirkung von der Akzeleratorkonzentration, bei Akzelerator der Formel I,   |
| Abb. 10        | Akzeleratoreffekte für verschiedene Pflanzenarten bei Akzelerator der Formel I,   |
| Abb. 11 bis 13 | vergleichende Darstellungen über den Maximum-Effekt von verschiedenen Alkoholen wie auch ethoxylierten Alkoholen, und   |
| Abb. 14        | Abhängigkeit des Effektes der Akzeleratoren von ihren Kutikula/Wasser Verteilungskoeffizienten ( $K_{cw}$ ),  |
| Abb. 15        | den Einfluß von $C_8E_4$ auf die Diffusionskoeffizienten (D) ausgewählter Organika in der Kutikula, als Funktion von $1/k_{pls}$ ( $k_{pls}$ ist proportional zu D vor der Behandlung mit Akzeleratoren),                             |
| Abb. 16        | den Desorptiongraphen von 2,4-D aus Stephanotis CM vor und nach (Pfeil) Behandlung der CM mit Tributylphosphat (TBP) (Daten für 6 verschiedene CM, vgl. Abb. 1 und 2),  |
| Abb. 17        | die Abhängigkeit des Effektes von Tributylphosphat von $1/k$ bei Stephanotis CM,  |
| Abb. 18-21     | Effektgraphen für Akzeleratoren der Formel II bei Citrus CM,  |
| Abb. 22        | den Effekt von Tributylphosphat auf die Mobilität von 2,4-D in Kutikeln von verschiedenen Pflanzenarten und Herkünften.   |
| Abb. 23        | den Einfluß von Akzeleratoren der Formel II (1%) auf die Penetration von Harnstoff durch die CM von Birnenblättern,   |
| Abb. 24        | den Einfluß von Akzeleratoren der Formel II (1%) auf die Penetration von Harnstoff durch die CM von Stephanotisblättern, deren Permeabilität viel geringer ist als die der Birnenblätter (vgl. die Kurven für die Kontrolle (Wasser), |
| Abb. 25        | den Einfluß der Tributylphosphat-Konzentration (Angaben in %) auf die Penetration von Harnstoff durch die Stephanotis CM,   |
| Abb. 26        | den Einfluß der Tripropylphosphat-Konzentration (in Prozent) auf die Penetration von Harnstoff durch die Stephanotis CM,  |
| Abb. 27        | den Einfluß der Akzeleratoren der Formel I ( $C_{10}E_2$ ), II (TBP) und III (DBA) auf die Penetration von MV241 durch die Stephanotis CM (Konzentrationen in Mol/Liter),   |
| Abb. 28        | den Einfluß ausgewählter Dialkyladipate auf die Mobilität von 2,4-D in Citrus CM,   |
| Abb. 29        | den Einfluß Diethyl-substituierter Dicarbonsäuren auf die Mobilität von 2,4-D in Citrus CM.   |

Zum besseren Verständnis der Abbildungen werden nachfolgend einige Grundlagen abgehandelt.

Die Oberflächen der Blätter sind von sehr dünnen Häutchen überzogen, die Kutikeln genannt werden. Kutikeln sind Polymermembranen, die sich wie folgt zusammensetzen: In eine Matrix aus unlöslichen vernetzten Hydroxyfettsäuren sind an der Grenzfläche zur Luft Wachse eingebettet und aufgelagert. Die Inkrustierung der Polymermatrix mit Wachsen verleiht den Kutikeln eine sehr niedrige Permeabilität für Wasser und andere Stoffe. Durch die partielle Inkrustierung mit Wachsen erhält die Kutikula Laminatstruktur. Die Innenseite der Kutikeln besteht aus dem Polymer, und diese Region macht etwa 90 % der gesamten Masse der Kutikula aus. Diese Schicht ist bei Pomeranzenblättern (Citrus) etwa 2 bis 3  $\mu m$  dick. Die mit Wachs inkrustierte Schicht liegt außen auf und ist nur etwa 0,1 bis 0,3  $\mu m$  dick.

Die meisten Versuche wurden mit enzymatisch isolierten Kutikeln von Pomeranzenblättern (Citrus CM) durchgeführt, weil es sich dabei um besonders gute Barrieren handelt.

Einige Versuche wurden auch mit isolierten Kutikeln (CM) von anderen Pflanzenarten (Blätter von Birnen, Kirschlorber, Zitronen, Tee, Stephanotis, Eisenholz und von Tomaten- und Paprikafrüchten) durchgeführt (siehe Abb. 10 und 22).

Zwei verschiedene Arten von Versuchen wurden durchgeführt, um die Wirksamkeit der Akzeleratoren zu testen und zu demonstrieren. UDOS (unilateral desorption from the outer surface) diente dazu, die Mobilität der Wirkstoffe in der Kutikula und die Effekte der Akzeleratoren auf die Mobilität zu messen. Ob die so

ermittelten Akzeleratoreffekte auf die Stoffmobilität in der Kutikula sich auch auf die Wirkstoffpermeabilität auswirken, wurde mittels SOFU (simulation of foliar uptake) überprüft.

## UDOS

Vor Versuchsbeginn wurde die innere Polymerschicht der isolierten Kutikula mit einer  $^{14}\text{C}$ -markierten Modellschubstanz beladen. Als Modellschubstanzen wurden Harnstoff (kleines und sehr polares Molekül), 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(2,4-D), bzw. MV241 (ein sehr großes und sehr unpolares Molekül) eingesetzt.

2,4-D wurde als Modellschubstanz ausgewählt, weil es eine mittlere Molekülgröße und mittlere Polarität hat. Das in der Polymerschicht sorbierte 2,4-D wird dann von der Außenseite unter Verwendung eines Phospholipid-Suspension (PLS) desorbiert. PLS ist ein inertes Desorptionsmedium, es verändert die Kutikeln weder chemisch noch strukturell. Nennt man die zur Zeit  $t$  desorbierte Menge  $M_t$ , und die anfänglich in der Kutikula (CM = cuticular membrane) enthaltende Menge 2,4-D  $M_0$ , dann läßt sich der Desorptionsverlauf als Prozeß erster Ordnung mit der folgenden Gleichung beschreiben:

$$-\ln(1-M_t/M_0) = kt$$

Wird also der Logarithmus der relativen Menge (= die Konzentration) von 2,4-D gegen die Zeit aufgetragen, so ist die Steigung der Geraden die Geschwindigkeitskonstante der Desorption, die dem Diffusionskoeffizienten von 2,4-D in der mit Wachsen inkrustierten äußeren Schicht der Kutikula proportional ist. Das heißt,  $k$  ist ein Mobilitätsparameter, und der Einfluß der freien und der ethoxylierten Fettalkohole und der anderen Akzeleratoren auf die Mobilität von 2,4-D läßt sich folglich quantifizieren, indem man den Einfluß der Akzeleratoren auf  $k$  mißt.

Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

Zunächst wird für jede CM die Geschwindigkeitskonstante ( $k$ ) unter Verwendung von PLS als Desorptionsmedium gemessen, wobei  $k$  der Steigung der Geraden bis zum Pfeil (Abb. 1) entspricht. Danach (nach vier Tagen) wurde das Desorptionsmedium gewechselt. In diesem Fall war es Octanol ( $n = 7$ ) bzw. ethoxylierter Octanol (Ethoxylierungsgrad  $m = 1$  bis 5). Je nach Wirksamkeit der Desorptionsmedien ändert sich die Steigung der Graphen entweder plötzlich oder allmählich. Im ersten Fall ergibt sich eine neue konstante und größere Geschwindigkeitskonstante, im zweiten Fall ist die Geschwindigkeitskonstante zeitabhängig, sie nimmt mit der Zeit zu (z.B.  $m = 5$ ). Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, die mit Akzelerator bzw. mit PLS gemessen wurden, ist der Effekt des Akzelerators. Ist  $k_{\text{tensid}}/k_{\text{pls}} = 1$ , dann ist der Akzelerator wirkungslos. Ist das Verhältnis größer als 1, dann wird durch den Akzelerator der Diffusionskoeffizient in der wachsinkrustierten Schicht um den entsprechenden Faktor erhöht.

Graphen - wie der in Abb. 1 - werden als Desorptions-Graphen bezeichnet. Trägt man den für jede einzelne CM bestimmten Effekt gegen den Kehrwert der mit PLS bestimmten Geschwindigkeitskonstanten auf ( $1/k$ , bzw.  $k^{-1}$ ), so erhält man einen sogenannten Effekt-Graphen (Abb. 3). Es wurde dabei immer der maximale Effekt, der gemessen worden ist, aufgetragen.

Die Abb. 1, 2 und 16 zeigen exemplarisch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Desorption von den Eigenschaften der Testsubstanzen. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit von ethoxyliertem Octanol mit  $m = 0$

bis 5; Abb. 2 von ethoxyliertem Decanol mit  $m = 1$  bis 8. Bei hochwirksamen Stoffen wird der Desorptionsgraph sehr schnell wieder linear. Mit zunehmender Länge der Moleküle, d.h. auch mit steigendem Ethoxylierungsgrad, werden die Desorptionskurven zeitabhängig. Das liegt daran, daß die Akzeleratoren in die Kutikula eindringen müssen, damit sie die Mobilität des 2,4-D überhaupt erhöhen können. Dieser Prozeß dauert um so länger, je größer die Moleküle sind. Die Steigung der Graphen nimmt solange zu, bis die Konzentration des Tensides in der CM mit der Außenlösung (das Desorptionsmedium hatte immer eine Konzentration von 0.025 Mol  $\text{L}^{-1}$ ) im Gleichgewicht steht. Diese Gleichgewichtseinstellung dauerte bei einigen Akzeleratoren nur wenige Stunden, bei anderen wurde das Gleichgewicht auch nach 4 bis 5 Tagen Desorption nicht erreicht.

Die Effektgraphen (Abb. 3 bis 8 und 17 bis 22) zeigen alle, daß der Effekt, der bei einer gegebenen CM gemessen wurde, immer proportional von  $k^{-1}$  war, d.h. je niedriger die 2,4-D Mobilität vor der Behandlung mit Akzelerator war, um so größer war der Effekt.

Abb. 3 zeigt den Maximum-Effekt für Citrus CM/2,4-D für verschiedene Alkohole (Octanol, Heptanol, Nonanol, Decanol).

Abb. 4 zeigt den Effektgraph für die Verbindung der allgemeinen Formel I mit  $n = 7$  (d.h.: Octanol) und  $m = 3$ ;

Abb. 5 für  $n = 9$  (Decanol) mit  $m = 5$ ;



Abb. 6 für  $n = 11$  mit  $m = 6$ ;  
 Abb. 7 für  $n = 13$  mit  $m = 7$ , und  
 Abb. 8 für  $n = 15$  mit  $m = 8$ .

Bei sehr wirksamen Akzeleratoren gehen die Effektgraphen alle durch Null und eine sehr gute Linearität ist sichtbar (Abb. 3 bis 5, 17, 18, 19, 22). Je steiler die Gerade, um so stärker war die Wirkung des Akzelerators. In Abb. 3 kann man sehen, daß die Steigungen für Heptanol, Octanol und Nonanol sehr ähnlich sind, während die Steigung für Decanol bereits deutlich geringer ist. Die Effekte reichen von 5 bis 50, je nach  $k^{-1}$ .

Mit zunehmender Größe der Akzeleratoren nimmt die Steigung der Effektgraphen ab; die Effekte werden kleiner, es dauert länger, bis maximale Effekte erreicht werden, und die Anpassungen an eine Gerade werden schlechter (Abb. 7, 8, 20, 21). Erfindungsgemäß ist deshalb eine Verbindung der Formel I als Akzelerator am besten geeignet, wenn  $n$  maximal = 12 und  $m = 8$  ist.

Da die Wirkung von der Akzeleratorkonzentration in der Kutikula abhängt, ist sie auch von seiner Konzentration im Desorptionsmedium abhängig (Abb. 9). Sinkt sie unter eine bestimmte kritische Konzentration, dann dauert es länger, bis die maximalen Effekte auftreten (hier nicht dokumentiert), und die Effekte sind niedriger. Abb. 9 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von Decanol mit  $n = 5$ .

Die für Citrus gezeigten Effekte auf die Mobilität von 2,4-D wurden auch für Kutikeln von anderen Arten beobachtet (Abb. 10, 22) und es ist zu erwarten, daß sie bei allen Arten auftreten. Abb. 10 zeigt am Beispiel von  $n = 11$  und  $m = 6$  den Effekt für Citrus-Blätter 1, Birnen-Blätter 2, Tomatenfrüchte 3 und Paprikafrüchte 4. Dabei gelten die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

- (i) Die maximalen Effekte werden um so schneller erreicht, je höher  $k_{pls}$  ist (hier nicht dokumentiert).
- (ii) Die Effekte sind um so größer, je niedriger  $k_{pls}$  ist (Abb. 10, 22).

Akzeleratoren der allgemeinen Formel I erhöhen auch die Mobilität anderer Substanzen in der Kutikula, d.h. sie sind nicht spezifisch für 2,4-D. Auch hier gilt die obengenannte Gesetzmäßigkeit: Je niedriger die Mobilität der Stoffe in der CM (d.h.  $k_{pls}$ ), um so größer ist der Effekt.

(Abb. 15:  $n = 7$ ,  $m = 4$ ). 2,4 D ist mit einem Pfeil markiert. Die weiteren Kreise zeigen verschiedene andere Organika.

Innerhalb der Formel I sind immer die unsubstituierten Alkohole am wirksamsten (Abb. 11 bis 14). Bei den Alkoholen waren die Wirkungen von Hexanol ( $n = 5$ ) und Dodecanol ( $n = 11$ ) deutlich niedriger, als die von Heptanol, Octanol, Nonanol und Decanol (Abb. 11). Bei Hexanol und Dodecanol waren die Effekte auch stark zeitabhängig und nahmen mit der Zeit zu.

Die Alkohole, vor allem die kurzkettigen, sind relativ flüchtig. Sie bieten sich also für Anwendungen an, bei denen ein schneller und vorübergehender Effekt angestrebt wird. Durch Ethoxylierung sinkt die Flüchtigkeit, aber auch der Effekt. Bei ethoxyliertem Octanol und Decanol sind aber auch die mittleren Effekte immer noch sehr hoch (Abb. 12 und 13).

Abb. 12 zeigt für Octanol ( $n = 7$ ) und für  $m = 0 - 5$  den entsprechenden Maximumeffekt, und Abb. 13 für Decanol ( $n = 9$ ) und für  $m = 0 - 8$ .

In Abb. 14 sind die Effekte gegen den  $\log$  des Kutikula/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Akzeleratoren aufgetragen, am Beispiel von verschiedenen Alkoholen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad. Der Effekt hängt innerhalb der homologen Reihe von der Polarität der Akzeleratoren ab.

Abb. 15 zeigt nun den Einfluß eines bestimmten Akzelerators, nämlich  $C_8E_4$  aus der Gruppe I auf die Diffusionskoeffizienten  $D$ . Die leeren Kreise symbolisieren verschiedene Organika.

Die Akzeleratoren der Formeln II und III sind im Gegensatz zu den ethoxylierten Alkoholen keine Tenside. In der Wirkung sind sie allerdings ähnlich. Unterschiede in der Wirkungsgeschwindigkeit und Wirkungsdauer ergeben sich je nach Pflanzenart und Wirkstoff.

Die Geschwindigkeit der Einstellung der Akzeleratorwirkung hängt auch bei den Formeln II und III von deren Größe ab. Akzeleratoren mit niedrigerem Molekulargewicht dringen sehr schnell in die Kutikeln ein und wirken praktisch sofort (Abb. 16). Die Geschwindigkeit des Eindringens und die Dauer der Wirkung der Akzeleratoren läßt sich durch die Wahl der Größe der Substituenten ( $R_1$  bis  $R_3$ ) variieren und somit an die Penetrationsgeschwindigkeit der Wirkstoffe anpassen.

Die Wirkung der Akzeleratoren II und III ist umso besser, je niedriger die Wirkstoffmobilität in der CM vor der Behandlung ist. Das gilt für die Variabilität in  $k$  innerhalb einer Pflanzenart (Abb. 17 bis 19) als auch für die Variabilität in  $k$  zwischen den Arten (Abb. 22). Der Einsatz der Akzeleratoren ist also immer dann besonders sinnvoll, wenn ein Wirkstoff ohne Akzelerator nur sehr langsam eindringt, sei es, daß das an den Eigenschaften des Wirkstoffes oder an den Eigenschaften der Kutikeln liegt.

## SOFU

Mit diesem Verfahren wird die Geschwindigkeit der Penetration durch die Kutikeln direkt gemessen. SOFU dient also der Verifizierung der Ergebnisse, die mittels UDOS gemessen worden sind.

Bei diesem Verfahren werden die radioaktiv markierten Wirkstoffe zusammen mit den Akzeleratoren in wäßriger Lösung auf die Außenseite der Kutikeln appliziert (5 µl). Gleichzeitig wird von der Kutikulinnenseite desorbiert. Die Penetration verläuft zum größten Teil aus einem hydratisierten Rückstand auf der Kutikula, denn das Wasser der Lösung verdampft innerhalb von 30 Minuten.

Bei den Penetrationsgraphen wird auf der Ordinate entweder der Logarithmus der Menge aufgetragen, die noch auf der Kutikula ist (linke Seite), oder die relative Wirkstoffmenge, die auf der Kutikulinnenseite desorbiert worden ist (percent penetration, auf der rechten Seite). Die Kurven zeigen Mittelwerte von 10 bis 20 CM. Die Versuche wurden auf 24h begrenzt, weil bei guten Formulierungen mit richtigen Akzeleratoren nahezu die gesamte applizierte Dosis innerhalb von 24 h in das Blatt eindringen sollte.

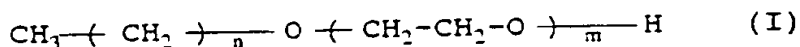
Abb. 23 und 24 zeigen die Penetration von Harnstoff durch die Kutikeln von Birnenblättern und Stephanotisblättern. Die Akzeleratorkonzentration betrug 1%. Die Durchlässigkeit von Stephanotis CM ist deutlich geringer, als die von Birnenblatt CM (Wasser, d.h. ohne Akzelerator). Trimethylphosphat (TMP) war unwirksam und die Wirksamkeit nahm in der Reihenfolge Triethyl-(TEP), Tripropyl (TPP) und Tributyl (TBP) zu. Die Unterschiede in der Penetration sind am Anfang (nach 2 bis 12 h) am größten.

Die Akzeleratoren der Formel II sind auch bei sehr niedrigen Konzentrationen (Angaben in Prozent) sehr wirksam. Die besten Wirkungen lassen sich keineswegs mit den höchsten Konzentrationen erzielen (Abb. 25 und 26). So hatten Tributylphosphat und Tripropylphosphat bei 0,03% eine bessere Wirkung als bei 0,1%. Die Harnstoffpenetration durch Stephanotis CM wurde sogar noch bei 0,003% beachtlich beschleunigt (Abb. 25).

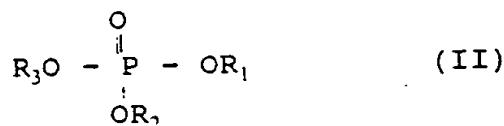
Daß die Wirkung der Akzeleratoren besonders groß ist, wenn die Wirkstoffmobilität ohne Akzelerator besonders niedrig ist, wurde bereits mittels UDOS mehrfach gezeigt (vgl. Abb. 3-6, 10, 15, 17-19, 22). Die Modellsubstanz MV241 hat wegen ihres hohen Molekulargewichts nur sehr niedrige Diffusionsraten in der Kutikula. Daher sind auch die Penetrationsraten (Abb. 27) sehr niedrig, wenn kein Akzelerator zugesetzt wird (Wasser-Kontrolle). Durch Wahl des richtigen Akzelerators in der richtigen Menge kann die Penetrationsgeschwindigkeit erheblich beschleunigt werden, und das schon nach 2h.

### Patentansprüche

1. Pflanzenbehandlungsmittel in Form einer wässrigen Lösung bzw. als flüssige Emulsion/Suspension, enthaltend mindestens ein Biozid als Wirkstoff und Hilfsstoffe, wie Tenside, Lösungsmittel und gegebenenfalls Emulgatoren in bekannten Konzentrationen,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Mittel zusätzlich 50 g bis 1 kg eines Akzelerators pro Hektar auszubringende Spritzbrühe, bzw. eine 0,01 bis 1 %ige Lösung des Akzelerators in der Spritzbrühe enthält und daß der Akzelerator ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin n eine ganze Zahl von 6 bis 12 und m = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, oder aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> ein geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>-Alkyl ist und R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sein kann, oder ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel III



5 worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> ein geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>-Alkyl ist und n 4 bis 10 ist, oder Mischungen davon.

10 2. Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 500 g Akzelerator pro Hektar auszubringender Spritzbrühe bzw. eine 0,01 bis 0,1 %ige Lösung des Akzelerators in der Spritzbrühe eingesetzt wird.

15 3. Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) n 6 bis 8 und m = 0 ist.

4. Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) n 6 bis 8 und m = 1 bis 4 ist.

20 5. Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff ein Fungizid, Insektizid, Herbizid oder Wuchsstoff ist.

25 6. Verfahren zur Verbesserung des Eindringvermögens von in Pflanzenbehandlungsmitteln enthaltenen Wirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pflanzenbehandlungsmittel nach Anspruch 1 bis 5 eingesetzt wird.

30 7. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bis (III), bzw. deren Mischungen, als Akzelerator in Pflanzenbehandlungsmitteln.

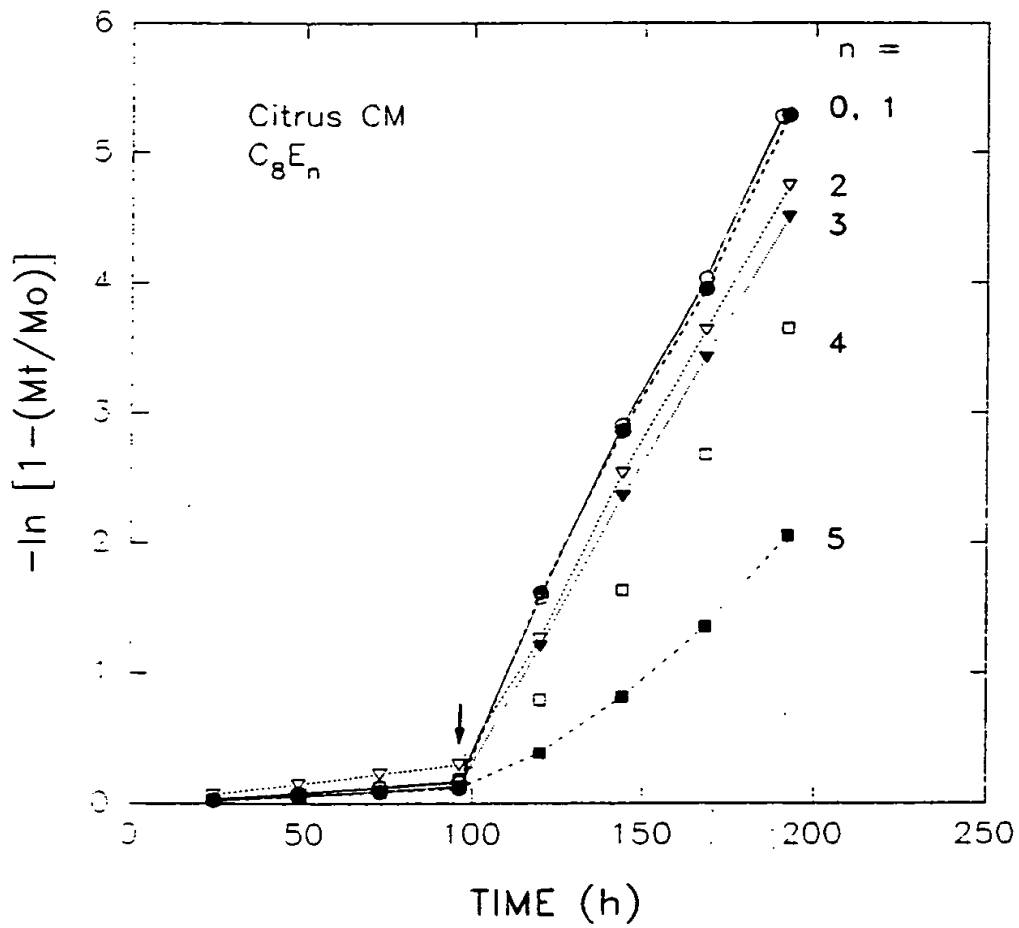


Abbildung 1

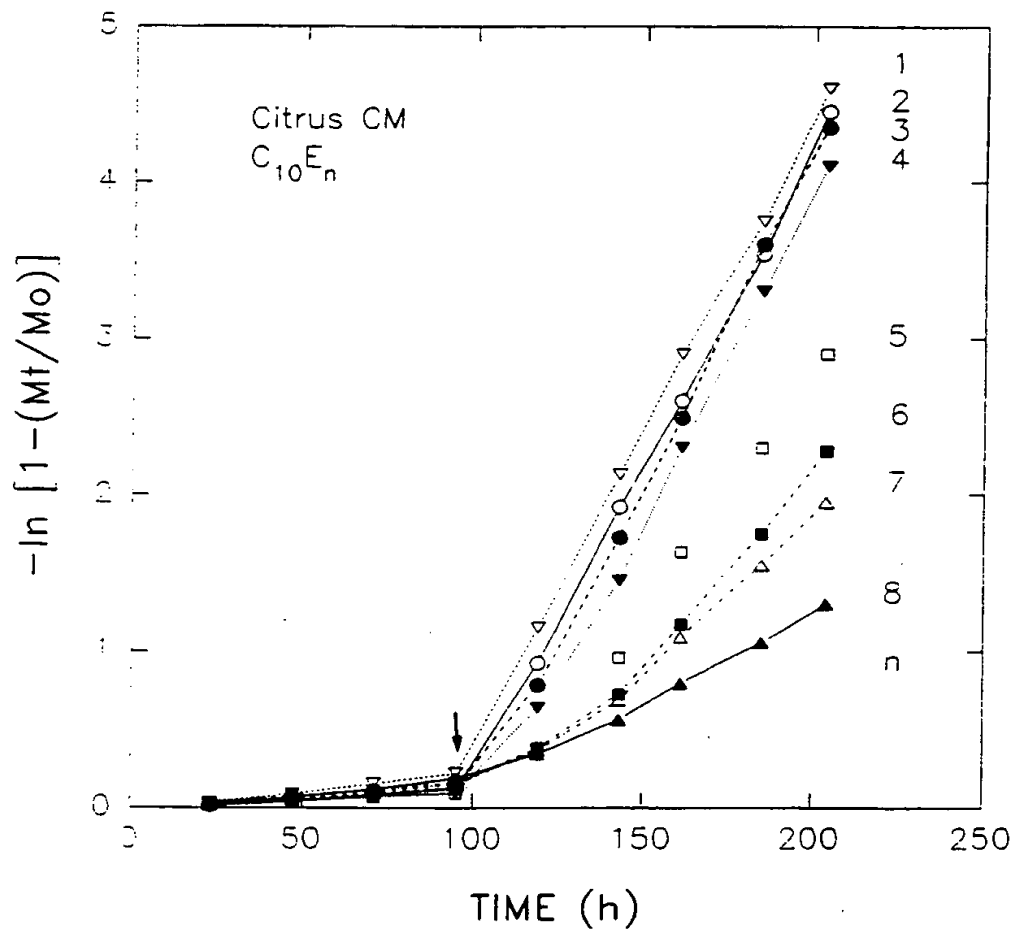


Abbildung 2

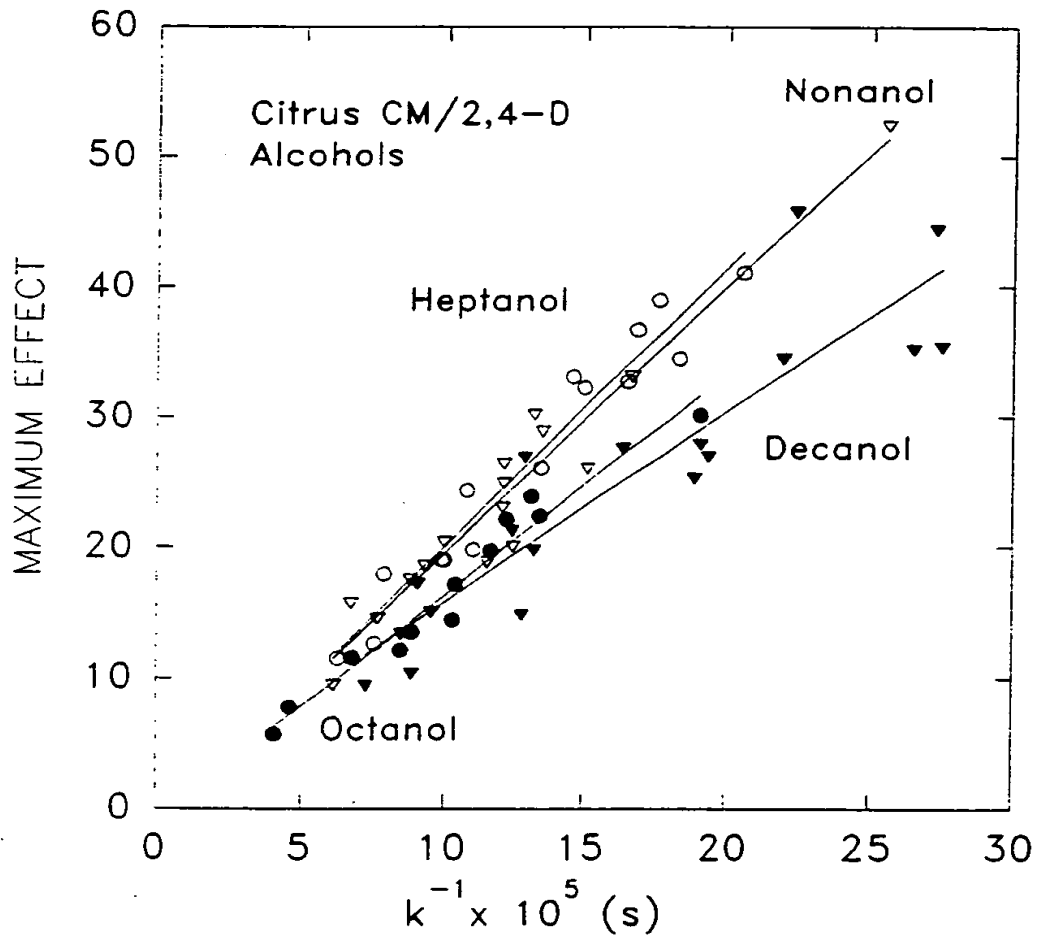


Abbildung 3

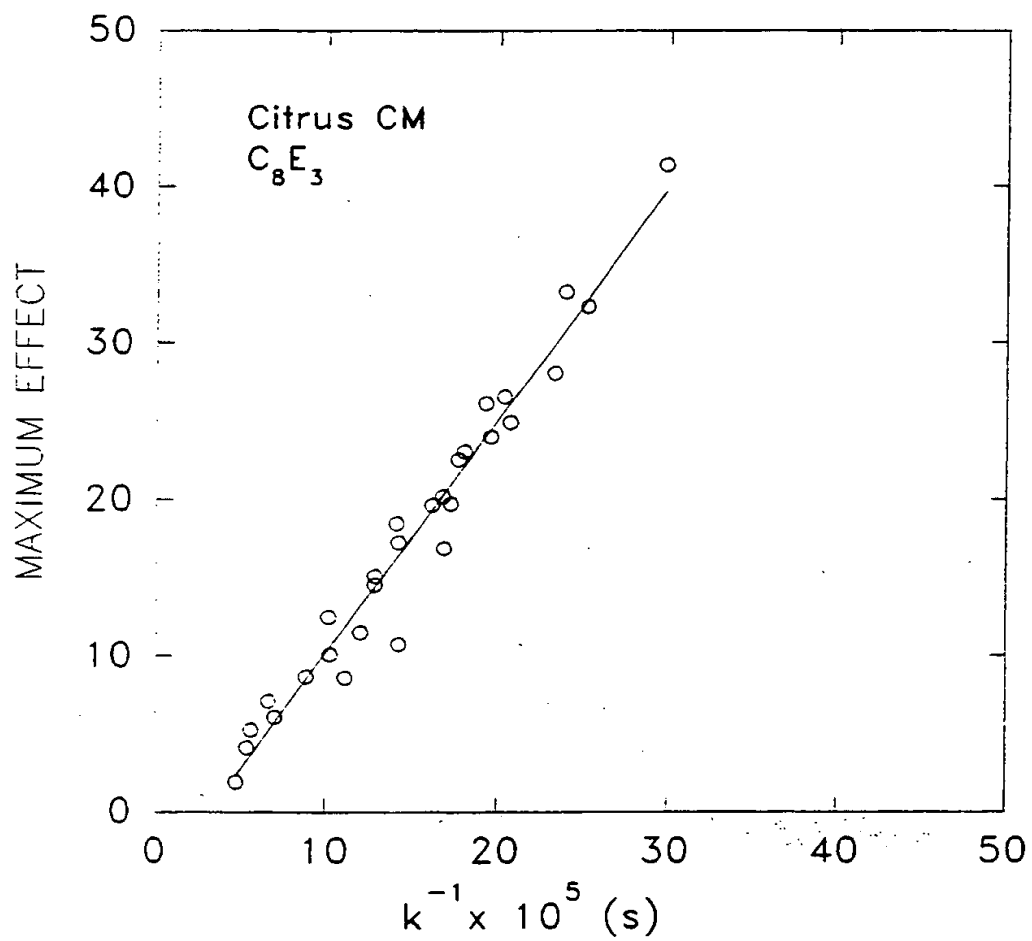


Abbildung 4

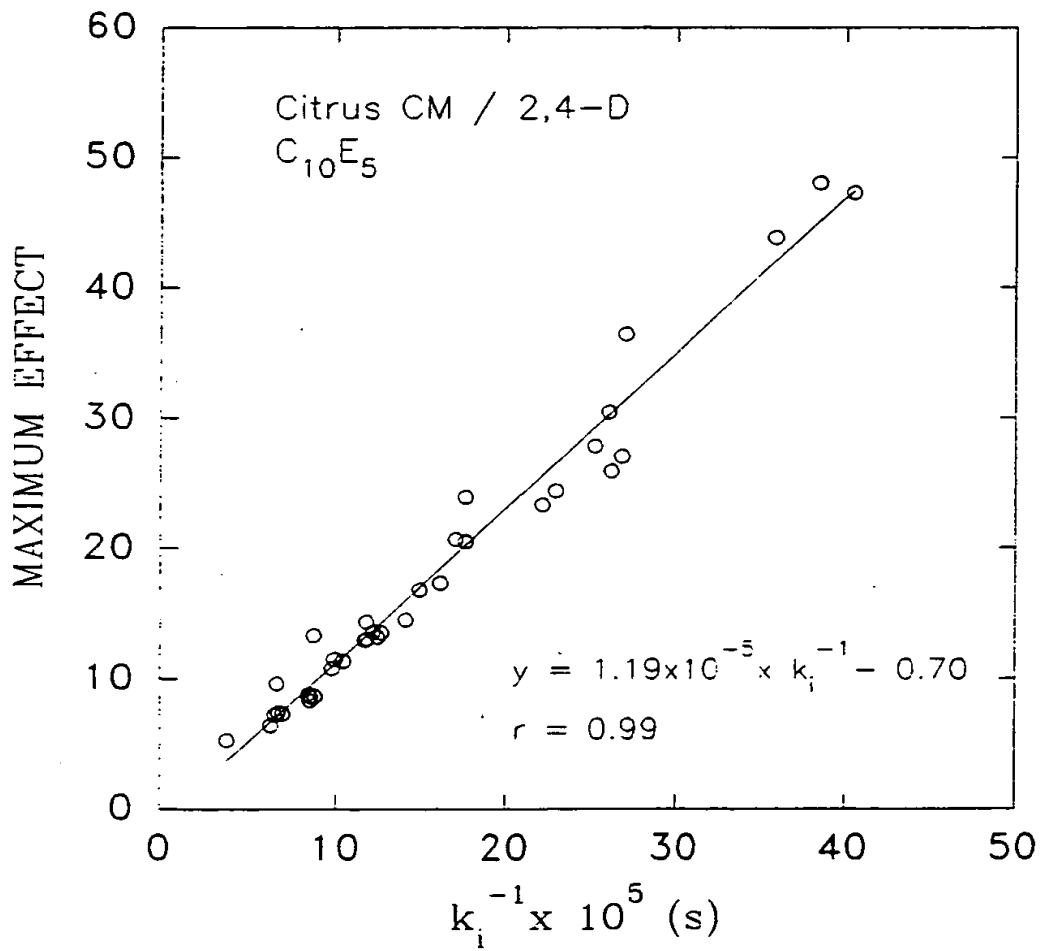


Abbildung 5



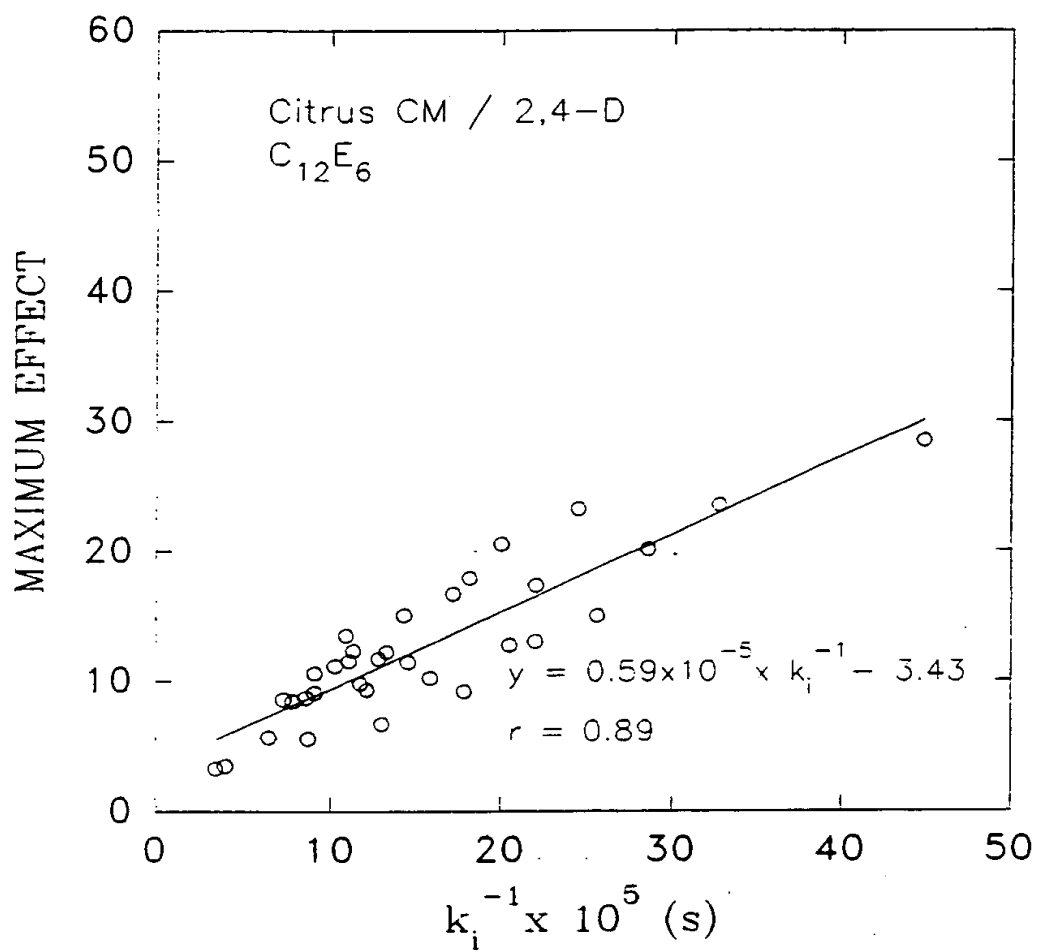


Abbildung 6

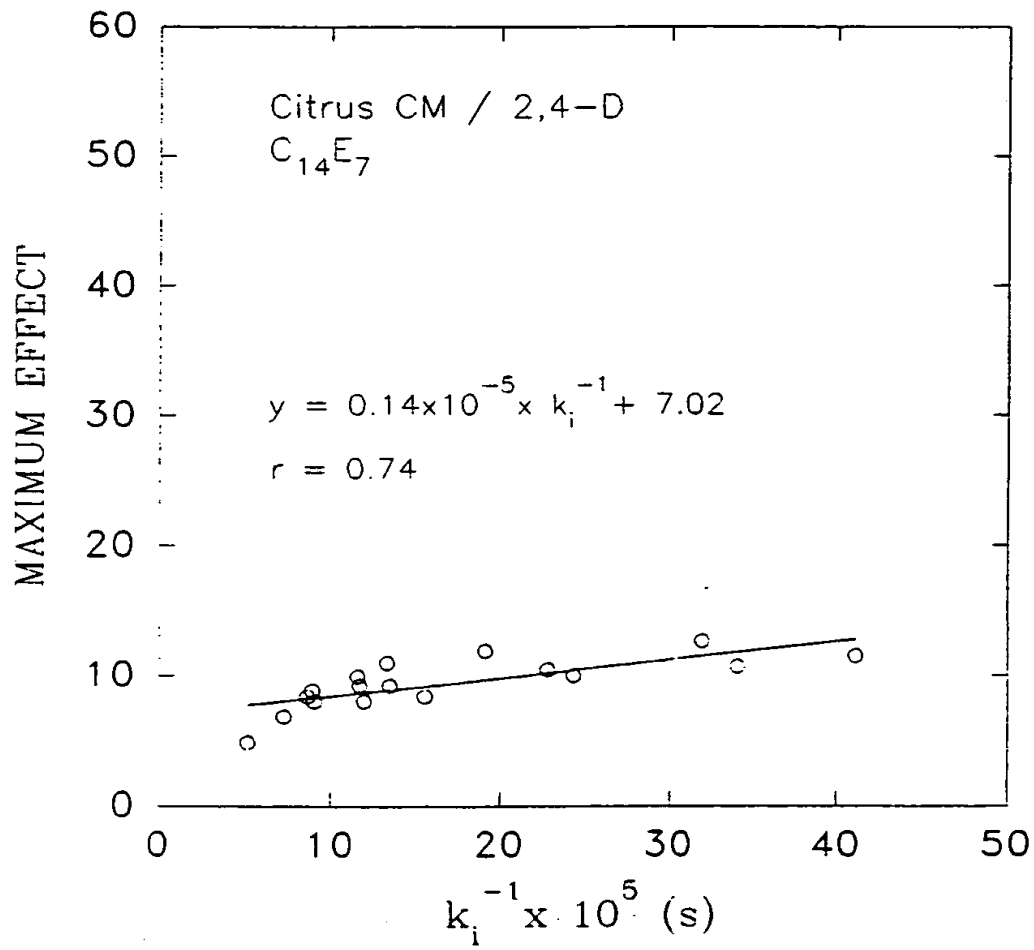


Abbildung 7

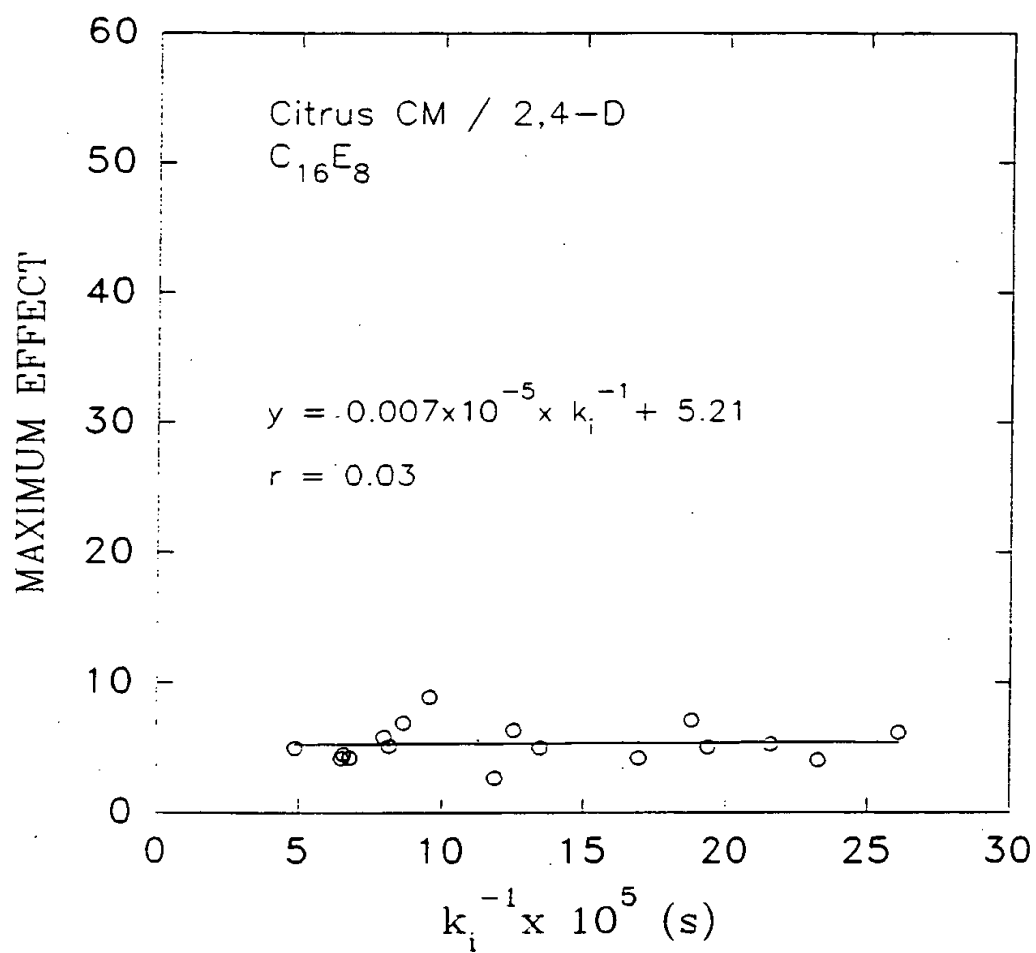


Abbildung 8

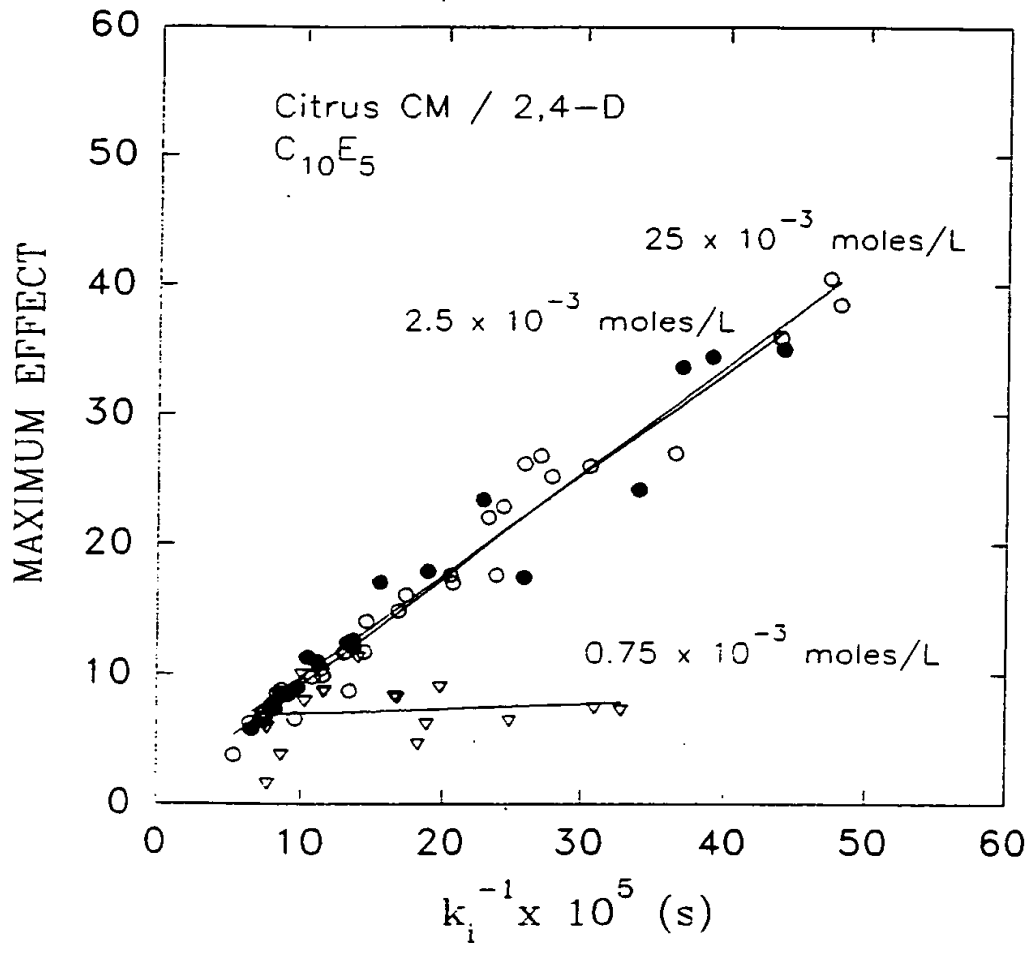


Abbildung 9

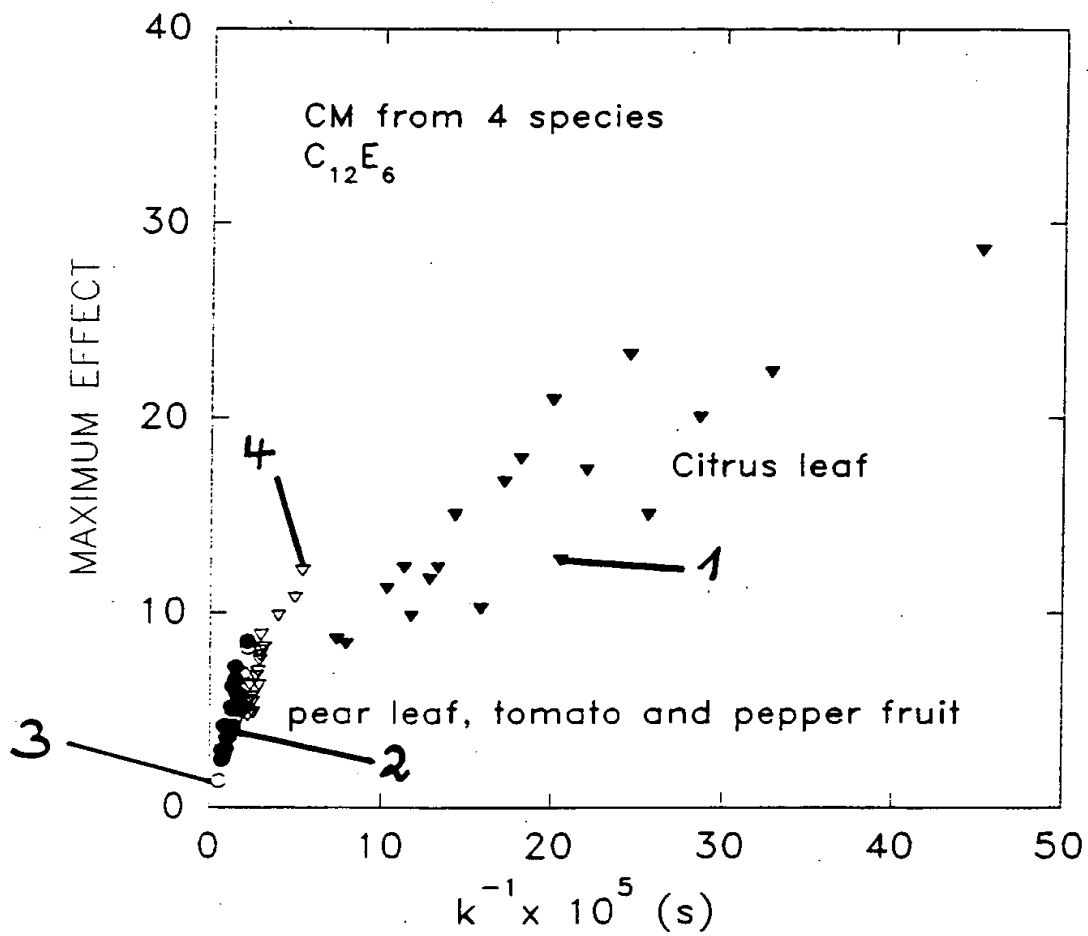


Abbildung 10

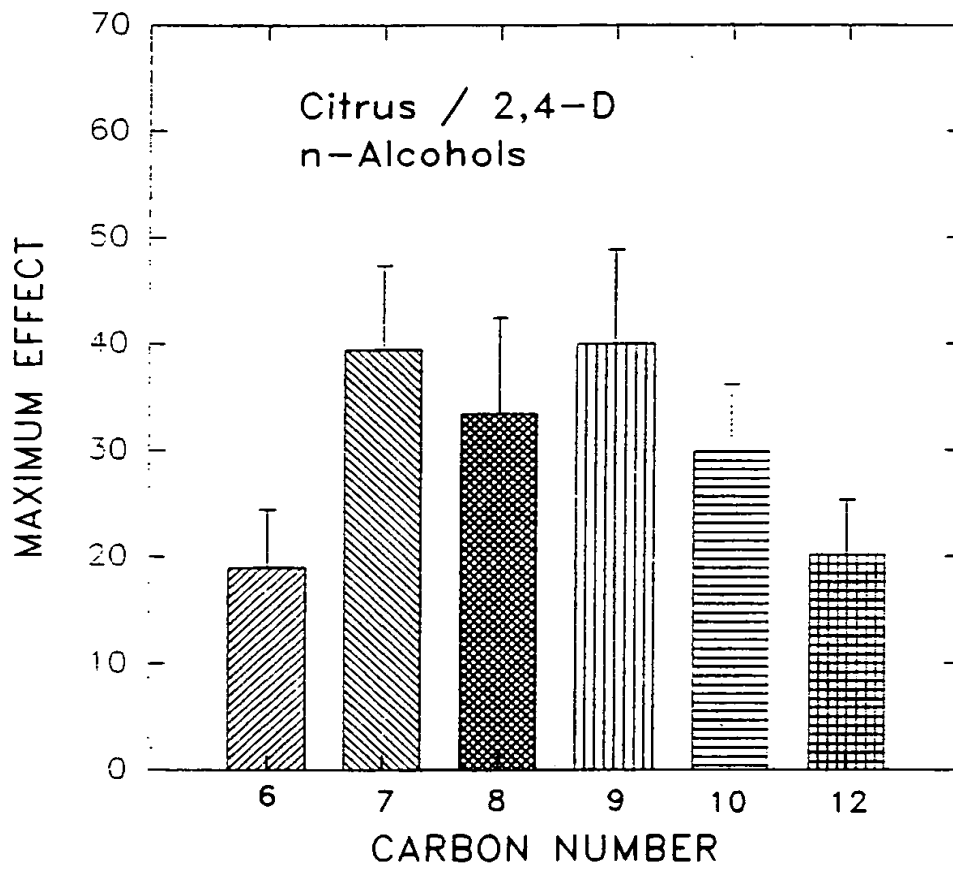


Abbildung 1.1

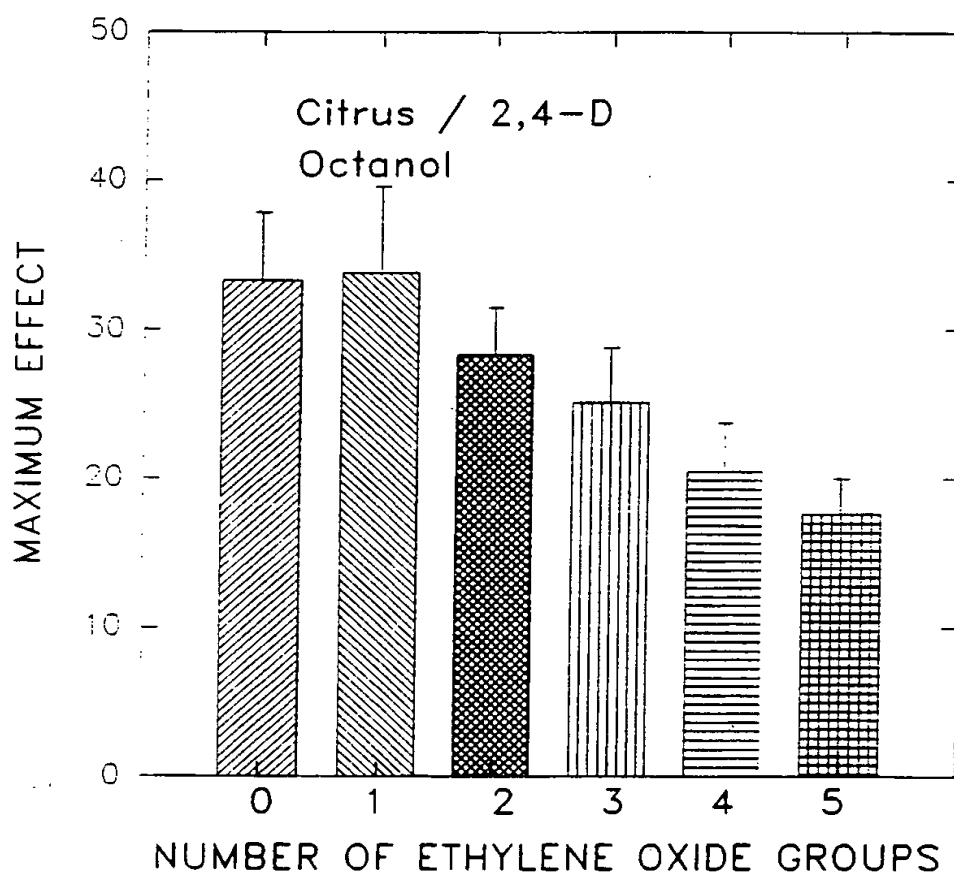


Abbildung 12

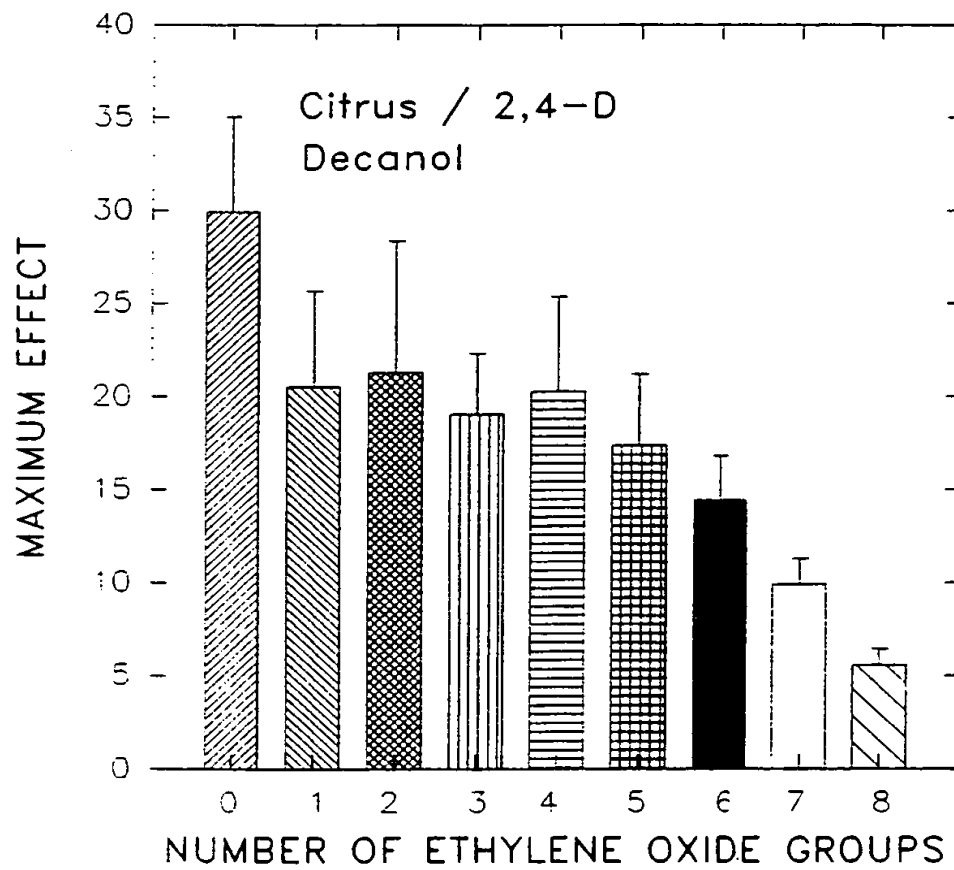


Abbildung 13



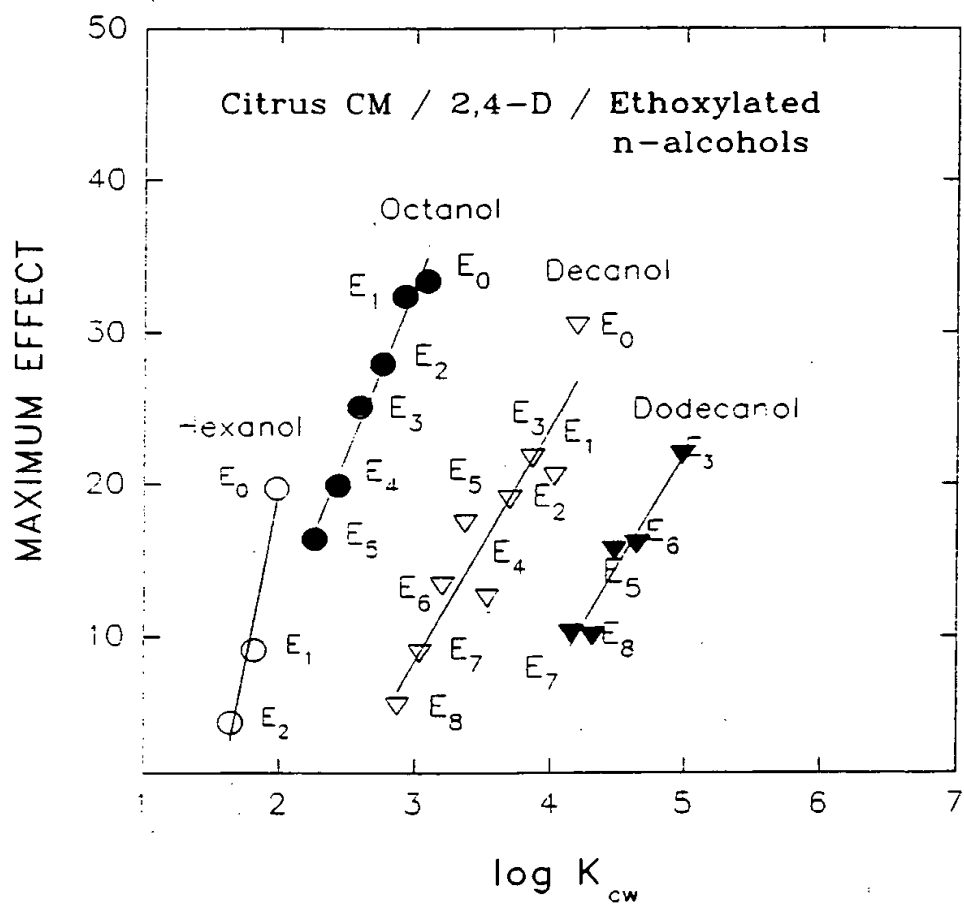


Abbildung 14

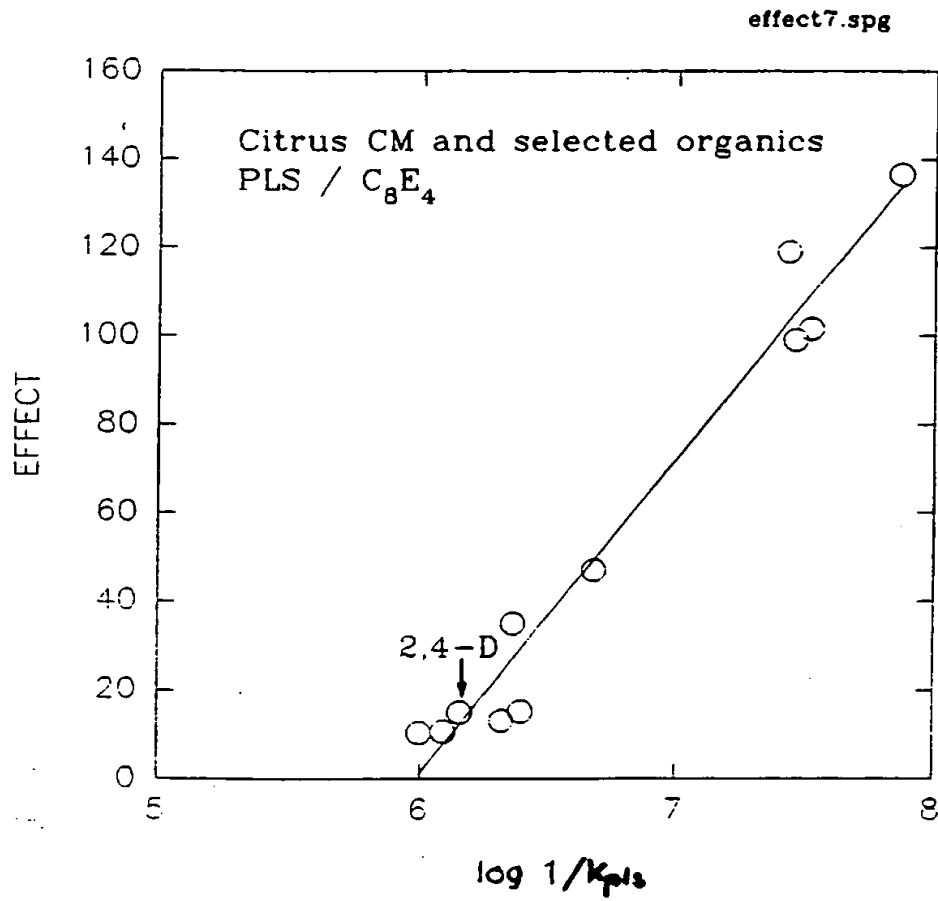


Abbildung 15

Abb. 16

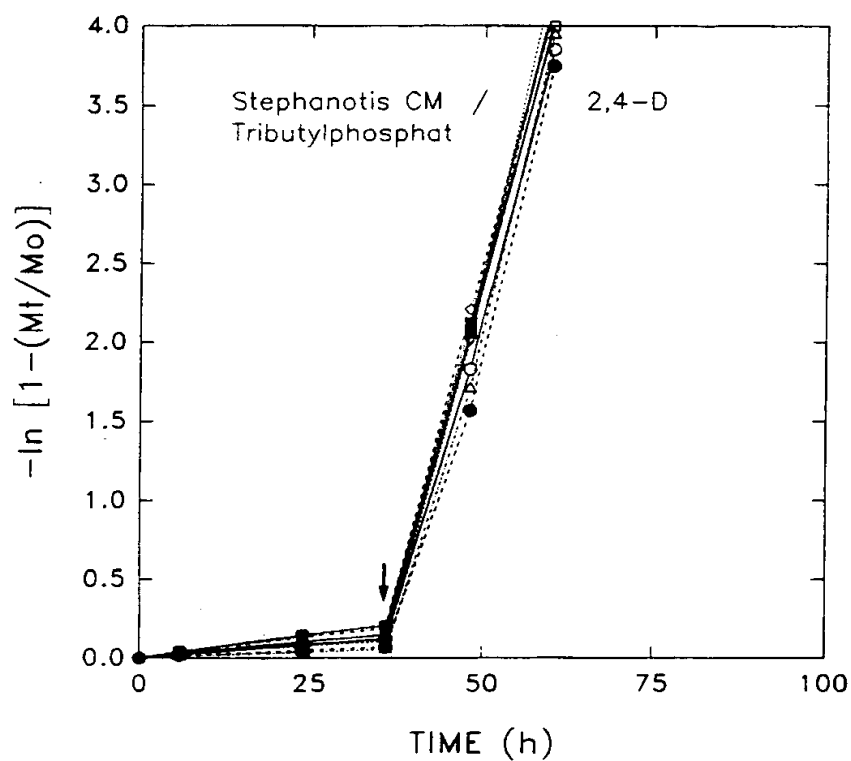


Abb. 17

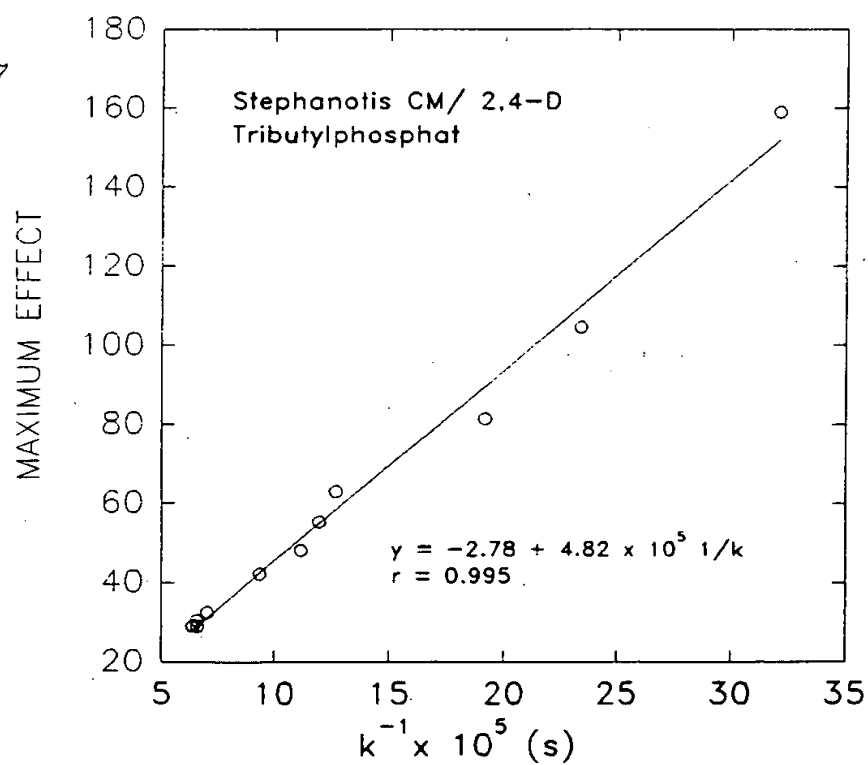


Abb. 18

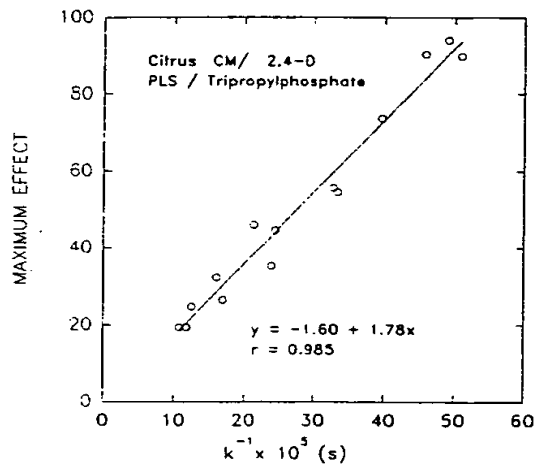


Abb. 19

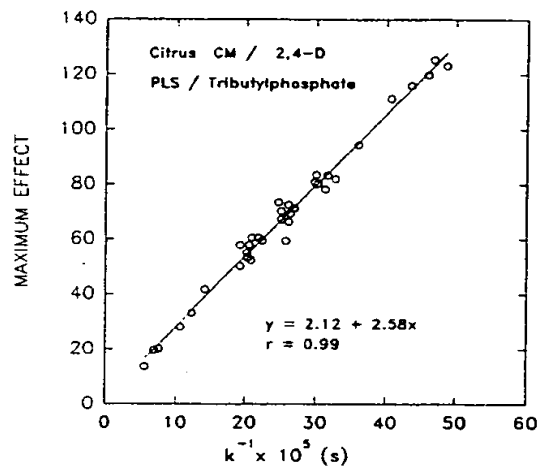


Abb. 20

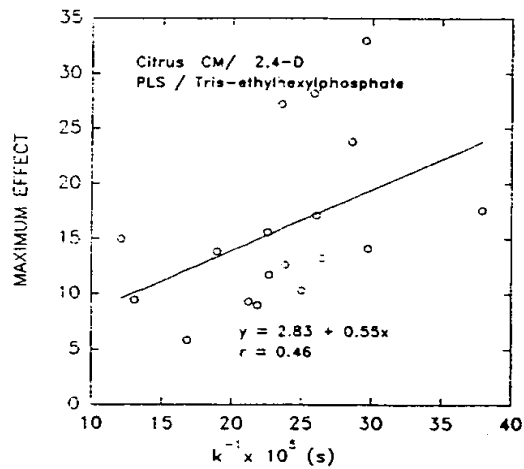


Abb. 21

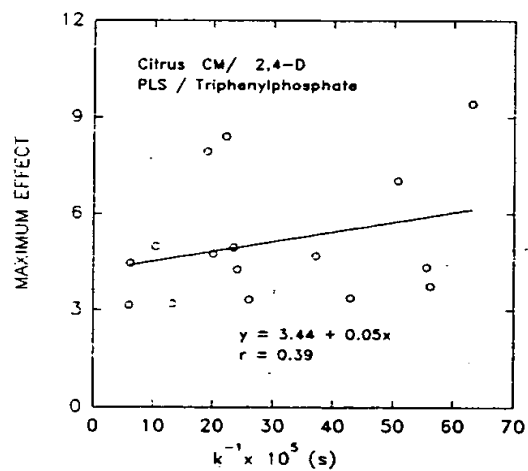


Abb. 22

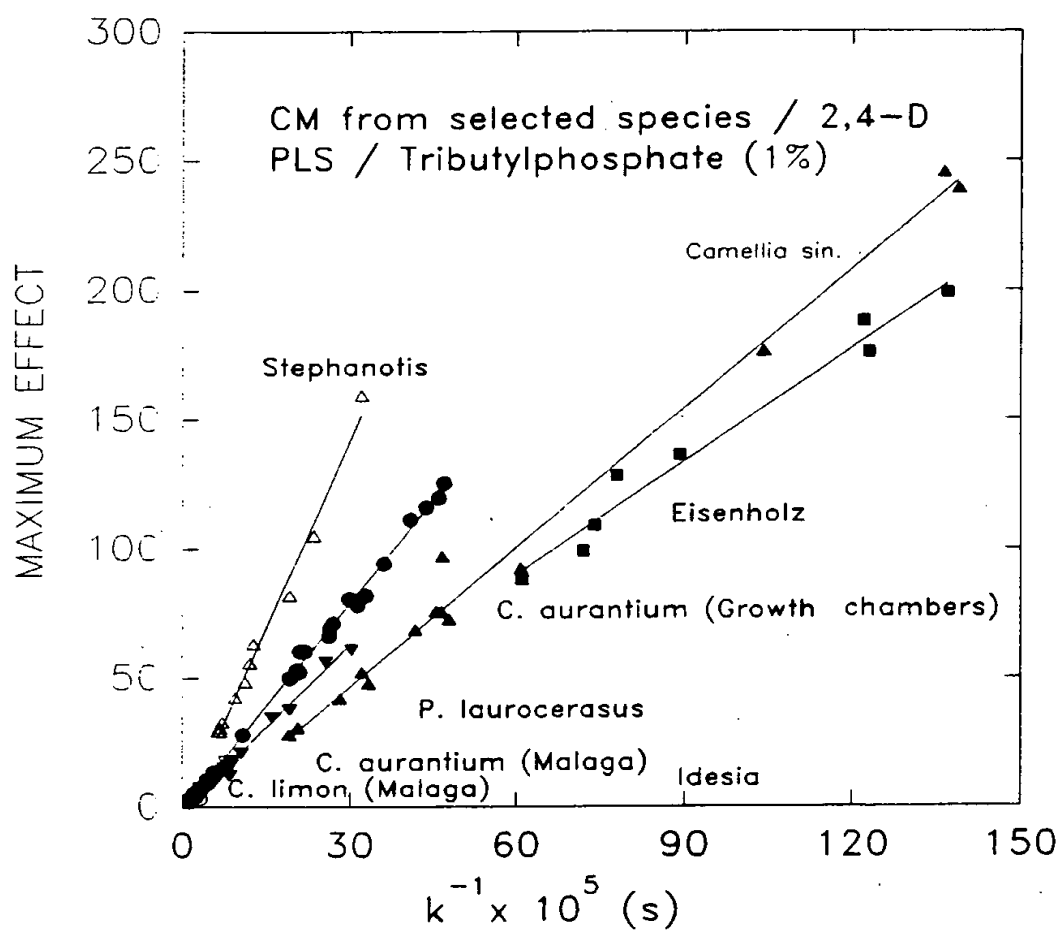


Abb. 23

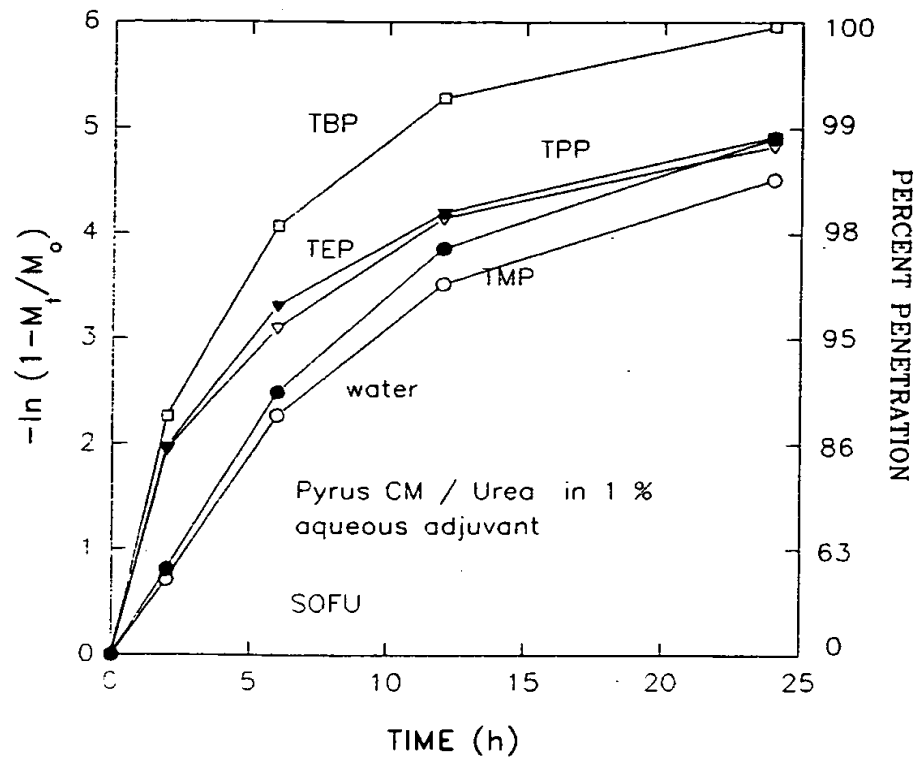


Abb. 24

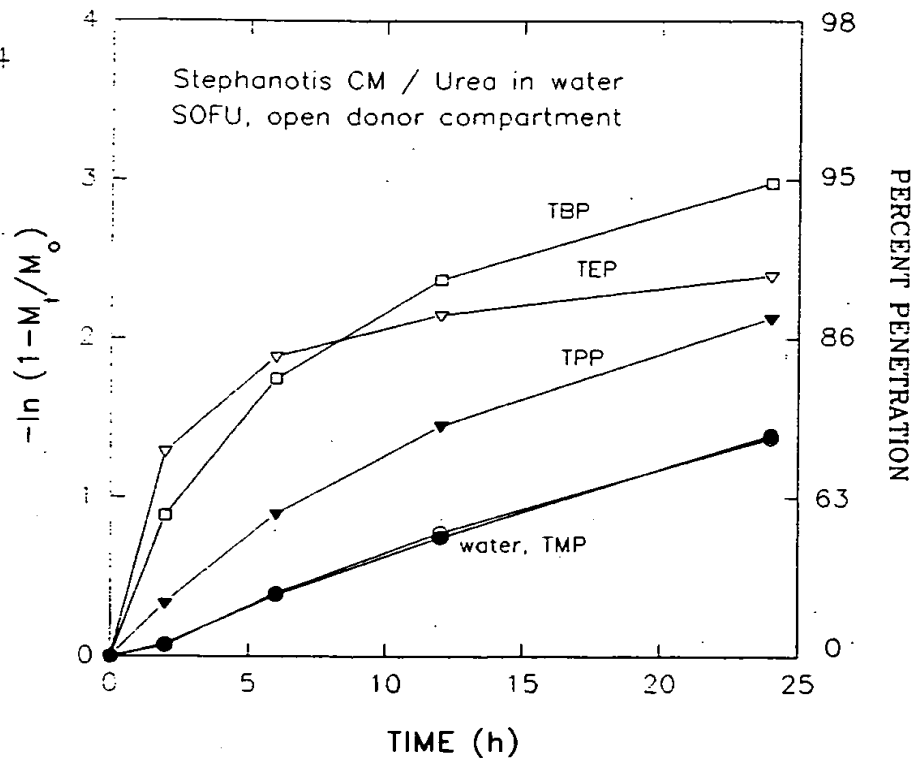


Abb. 25

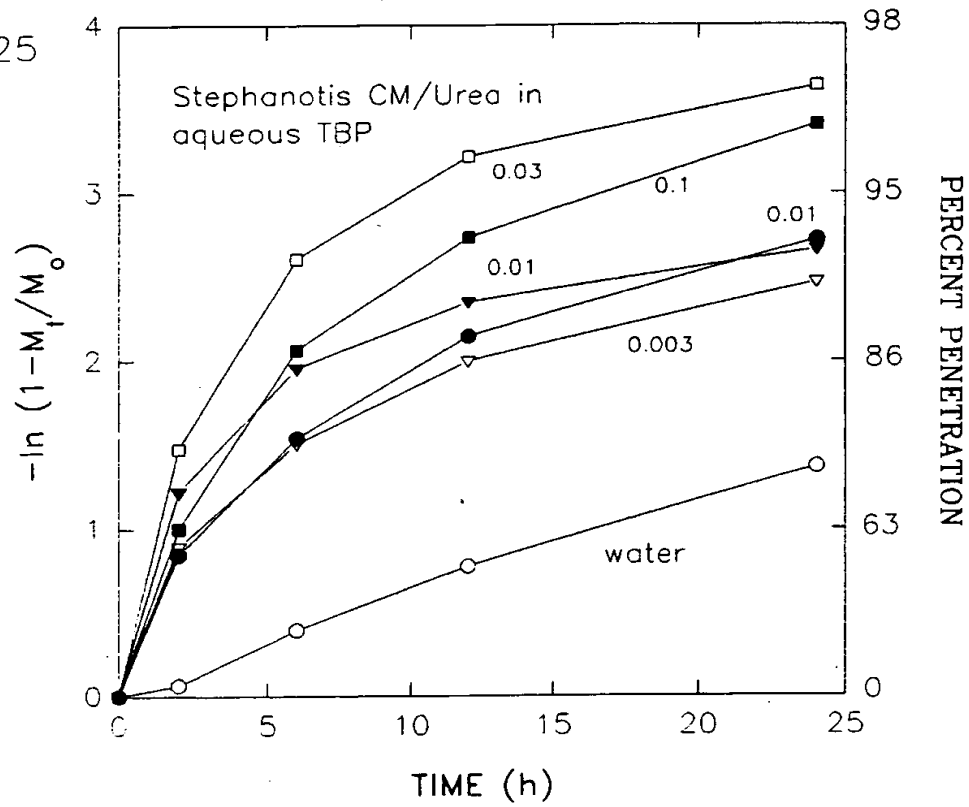


Abb. 26

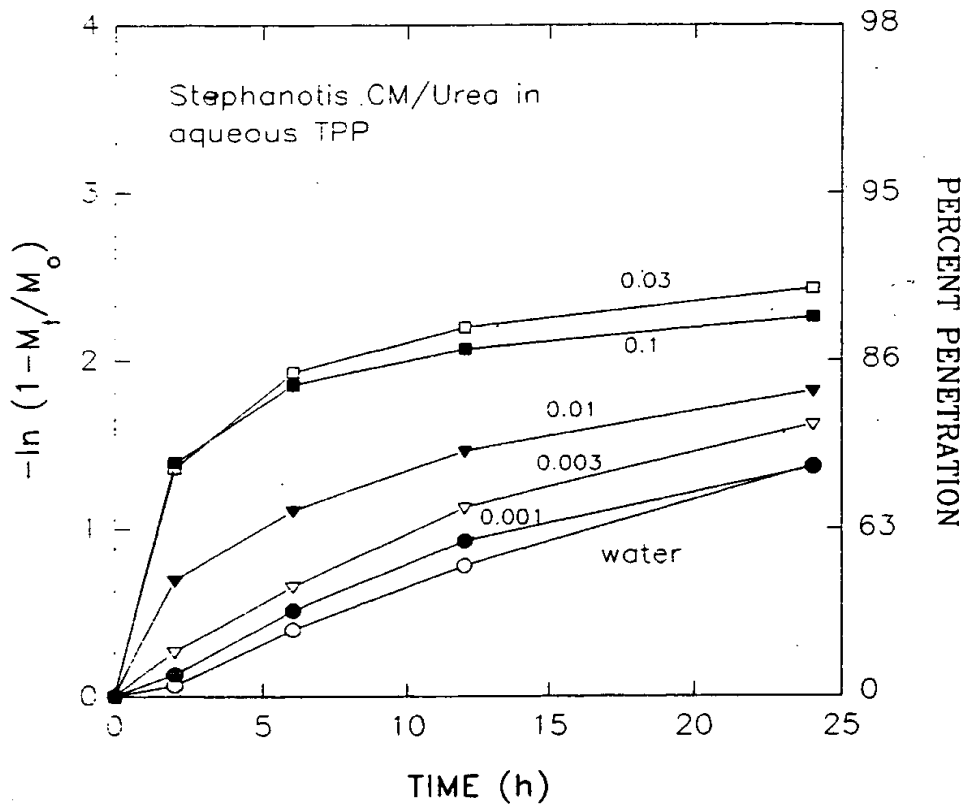


Abb. 27

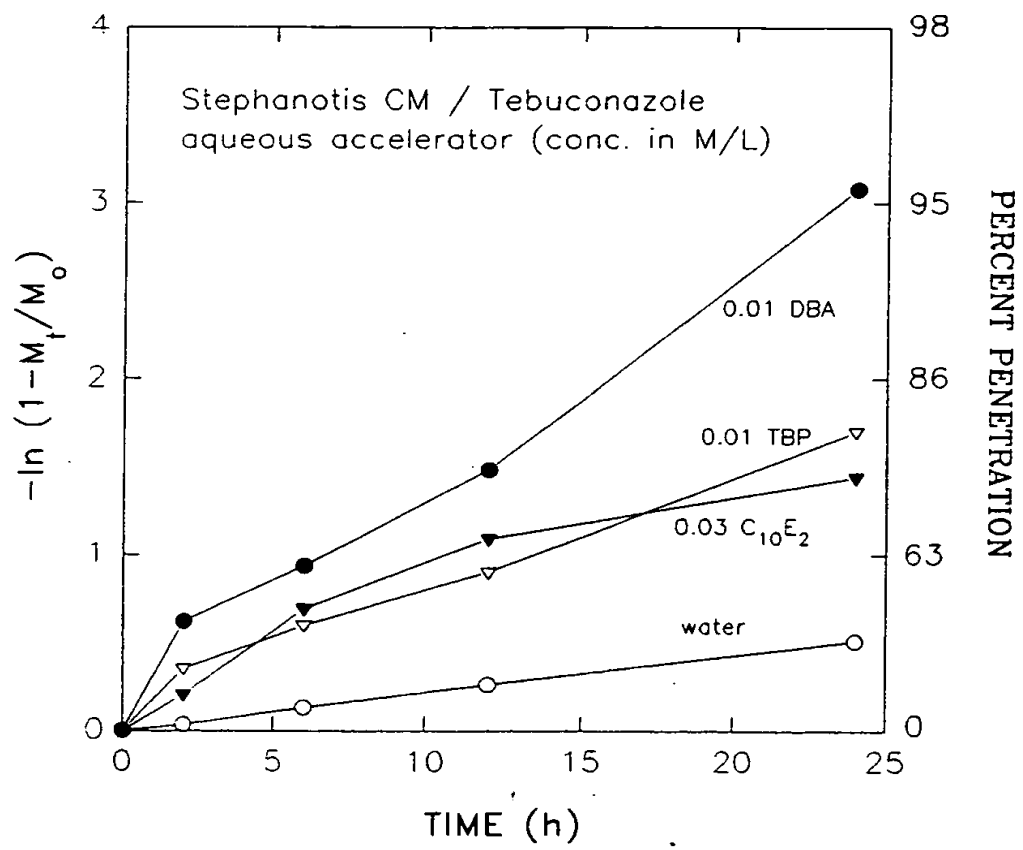




Abb. 28

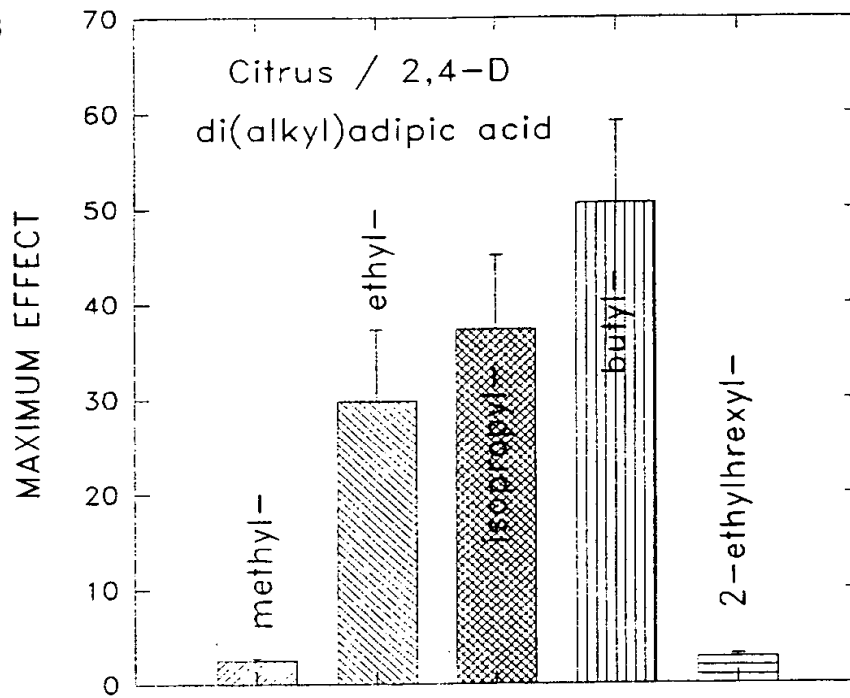
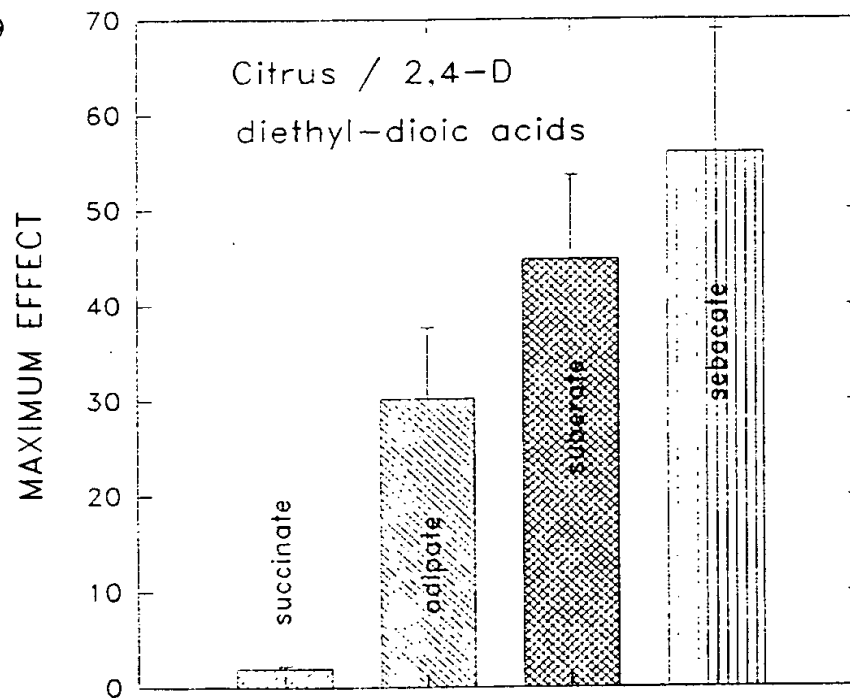


Abb. 29



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 579 052 A3**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93110538.1**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **A01N 25/02, A01N 25/30**

22 Anmeldetag: **01.07.93**

30 Priorität: **03.07.92 DE 4221877**  
**09.06.93 DE 4319263**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.01.94 Patentblatt 94/03**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE**

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **01.03.95 Patentblatt 95/09**

71 Anmelder: **Schönherr, Jörg, Prof. Dr.**  
**Hotelkam Nr. 4**  
**D-84169 Altfrauenhofen (DE)**

72 Erfinder: **Schönherr, Jörg, Prof. Dr.**  
**Hotelkam Nr. 4**  
**D-84169 Altfrauenhofen (DE)**

74 Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner**  
**Mozartstrasse 17**  
**D-80336 München (DE)**

54 **Pflanzenbehandlungsmittel.**

57 Die Erfindung betrifft ein Pflanzenbehandlungsmittel, enthaltend mindestens ein Biozid als Wirkstoff und einen Akzelerator, der daß Eindringvermögen in die Kutikula erhöht und an sich bekannte Hilfsstoffe.

EP 0 579 052 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 0538.

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
P,X, O	PESTICIDE SCIENCE, Bd.38, Nr.2&3, Juni 1993, BARKING,GB Seiten 155 - 164 'Papers from the 'Third International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals' [...] held at Churchill College, Cambridge on 3-7 August 1992' JÖRG SCHÖNHERR: 'Effects of Monodisperse Alcohol Ethoxylates on Mobility of 2,4-D in Isolated Plant Cuticles' * insgesamt; insbesondere: Seite 164, Absatz 2 *	1,2,4-7	A01N25/02 A01N25/30
X	US-A-3 673 087 (R.C.BRIAN) * Spalte 1, Zeile 48 - Spalte 3, Zeile 32 * * Beispiele 2,9-14,37-60 * * Ansprüche 1-7 *	1-3,5,6	
X	FR-A-846 794 (SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES INDUSTRIELS ET VITICOLES) * Seite 1, Zeile 30 - Zeile 53 * * Seite 2, Zeile 29 - Zeile 62 *	1-3,5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
X	US-A-3 963 432 (F.HAUXWELL) * Spalte 1, Zeilen 10-18, 50-57 * * Spalte 2, Zeilen 1,9,10 * * Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 32 * * Spalte, Zeilen 1-4, 15-19 * * Beispiel 6 *	1,2,4-6	A01N
X	DE-A-25 54 532 (BAYER AG) * Seite 3 - Seite 4, Absatz 2 * * Seite 5, letzter Absatz * * Seite 7, Absätze 2,4 * --- -/-	1,2,5-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart		Prüfer	
DEN HAAG		Muellners, W	
Abschlußdatum der Recherche			
23. Dezember 1994			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches  
Patentamt

### GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthält bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Alle Anspruchsgebühren wurden innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden.
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

### MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Blatt -B-

- ☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind.
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen.
- nämlich Patentansprüche:



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 0538

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, Bd.12, Nr.3, 1964, WASHINGTON, US; Seiten 223 - 227 L.L.JANSEN 'Enhancement of Herbicide Activity : Relation of Structure of Ethylene Oxide Ether-Type Nonionic Surfactants to Herbicidal Activity of Water-Soluble Herbicides' * insgesamt; insbesondere: Seite 227, zweite Spalte, letzte Zeile - dritte Spalte, erster Absatz *	1,2,4-7	
X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Week 7939, 21. November 1979 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 70713B/39 & JP-A-54 105 059 (OTSUKA KAGAKU YAKUHI) 17. August 1979 * Zusammenfassung *	1,2,4-7	
A	WEEDS, Bd.7, 1959, GAINESVILLE, FLA., US; Seiten 195 - 213 H.B.CURRIER & C.D.DYBING 'Foliar Penetration of Herbicides - Review and Present Status' * insgesamt; insbesondere: Seite 203, Absatz 2 - Seite 204, Absatz 2 *	1-7	
X	US-A-3 188 194 (F. D'OGNY) * das ganze Dokument *	1,5-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. Dezember 1994	
		Prüfer Muellners, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 0538

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	PESTICIDE SCIENCE, Bd.3, Nr.3, 1972, BARKING, GB; Seiten 323 - 331 D.J.TURNER 'The Influence of Additives on the Penetration of Foliar Applied Growth Regulator Herbicides' * das ganze Dokument *	1,2,5-7	
X	EP-A-0 116 229 (UNION CARBIDE CORPORATION) * Seite 2, Zeile 14 - Seite 4, Zeile 4 * * Seite 5, Zeilen 1-5,13,14,21-33 * * Beispiel I *	1,2,5-7	
X	DE-A-19 04 072 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) * Seite 1 - Seite 2, Absatz 3 * * Beispiel *	1,5	
A	GB-A-2 157 952 (KAO CORPORATION (JAPAN)) * Seite 1, Zeilen 23-41, 67-87, 108-116 * * Seite 1, Zeile 117 - Seite 2, Zeile 54 *	1,2,5-7	
X	EP-A-0 113 857 (BAYER AG) * Seite 1 - Seite 2 * * Seite 9, Zeilen 1-18 und Seite 10, Verbindungen 2 und 15 * * Seite 14 - Seite 15, Zeile 6; Ansprüche 6-8 *	1,2,5-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 235 773 (CELAMERCK GMBH & CO.KG) * Seite 3, Zeile 29 - Seite 4, Zeile 47 * * Seite 5, Zeilen 30-43, 53-56 * * Seite 7, Zeile 53 - Seite 8, Zeile 51 *	1,2,5-7	
A	EP-A-0 257 686 (AKZO N.V.) * Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 21 *	1,2,5-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. Dezember 1994	Prüfer Muellners, W
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 0538

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 25, 22. Juni 1987, Columbus, Ohio, US; abstract no. 209356x, V.ALEKSIEVA ET AL. 'Growth-retardant activity of certain aliphatic dicarboxylic acids and their diethyl esters' * Zusammenfassung * & DOKL. BOLG. AKAD. NAUK., Bd.40, Nr.1, 1987 Seiten 85 - 88 -----	1,2,5-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchanort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. Dezember 1994	
		Prüfer Muellners, W	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	





#### MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Patentansprüche 3,4 (vollständig); 1,2,5-7 (teilweise) :  
Pflanzenbehandlungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung gemäss Formel I des Anspruches 1 enthält,  
Verfahren zur Verbesserung des Eindringvermögens von Wirkstoffen zur Pflanzenbehandlung, durch Einsatz eines solchen Pflanzenbehandlungsmittels  
sowie Verwendung der Verbindungen gemäss Formel I in Pflanzenbehandlungsmitteln als Stoffe, die die Mobilität der Wirkstoffe in der Kutikula erhöhen.
2. Patentansprüche 1,2,5-7 (teilweise)  
Pflanzenbehandlungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung gemäss Formel II des Anspruches 1 enthält,  
Verfahren zur Verbesserung des Eindringvermögens von Wirkstoffen zur Pflanzenbehandlung, durch Einsatz eines solchen Pflanzenbehandlungsmittels  
sowie Verwendung der Verbindungen gemäss Formel II in Pflanzenbehandlungsmitteln als Stoffe, die die Mobilität der Wirkstoffe in der Kutikula erhöhen.
3. Patentansprüche 1,2,5-7 (teilweise):  
Pflanzenbehandlungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass es eine Verbindung gemäss Formel III des Anspruches enthält,  
Verfahren zur Verbesserung des Eindringvermögens von Wirkstoffen zur Pflanzenbehandlung, durch Einsatz eines solchen Pflanzenbehandlungsmittels  
sowie Verwendung der Verbindungen gemäss Formel III in Pflanzenbehandlungsmitteln als Stoffe, die die Mobilität der Wirkstoffe in der Kutikula erhöhen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**